

Über die Alkoholyse des
Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

BABETTE BUDCZIES

aus Berlin

D 188

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Alkoholyse des
Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

BABETTE BUDCZIES

aus Berlin

D 188

1. Gutachter : Professor Dr. K. F. Jahr
2. Gutachter : Professor Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung : 13. Mai 1968

Tag der Promotion : 15. JULI 1968



I n h a l t

=====

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
II. <u>Die Darstellung des Aluminiumhydroxid- bis-dichloracetates</u>	5
A. Arbeitsvorschrift	5
B. Die analytische Untersuchung des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates	8
1. Analysenmethoden	8
2. Analysenresultate	9
C. Die chemischen Eigenschaften des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates	11
III. <u>Die Alkoholyse von Aluminiumhydroxid- bis-dichloracetat</u>	14
A. Arbeitsvorschrift	14
B. Analysenresultate	17
C. Auswertung der Analysenergebnisse	19
D. Die Löslichkeit der Aluminiumalk- oxiddichloracetate	26
IV. <u>Die physikalische Untersuchung</u>	28
A. *Ultrazentrifugenversuche zur Bestim- mung des Molekulargewichts	28
B. Die Röntgendiagramme	30
C. Die Infrarotspektren	32
1. Die Spektren der Dichloressig- säure und ihrer Alkalisalze	35
CH- und OH-Valenzschwingungen	35
Die C=O-Valenzschwingung	38
Die C-O-Valenzschwingung und die OH-Valenzschwingung (in plane)	39

	Seite
Die CH-Deformationsschwingung	40
Die OH-Deformationsschwingung (out-of-plane) und die C-C- Valenzschwingung	41
Die C-Cl-Valenzschwingungen	41
Zuordnungstafel: Dichloressig- säure und ihre Alkalisalze	43
2. Das Spektrum des Aluminium- hydroxid-bis-dichloracetates	44
a. Schwingungen der OH-Gruppe	44
b. Schwingungen des $\text{CHCl}_2\text{-COO-}$ Restes	47
c. Schwingungen der Al-O-Gruppe	51
Zuordnungstafel: Aluminium- hydroxid-bis-dichloracetat	52
3. Die Spektren der Aluminiumalkoxid- dichloracetate	53
a. Schwingungen der OH-Gruppe	53
b. Schwingungen der COO-Gruppe	56
c. Absorptionen der Alkoxygruppe und des freien Alkohole	58
Zuordnungstafel: Aluminium- alkoxiddichloracetate	62a
V. <u>Diskussion der Ergebnisse</u>	63
VI. <u>Zusammenfassung</u>	73
VII. <u>Literaturverzeichnis</u>	76
VIII. <u>Tabellenanhang</u>	78

I. Einleitung und Problemstellung

Salze schwacher Metallsäuren und Metallbasen unterliegen in wässriger Lösung der Hydrolyse. Endprodukte sind schwerlösliche polymere Aquoxide oder Oxide, die sich durch Kondensationsprozesse der hydrolysierenden Ionen über verschiedene Zwischenstufen hinweg bilden. Bei geeigneter Wahl der Hydrolysebedingungen lassen sich diese oftmals als niedermolekulare Kondensationsprodukte - Salze der Isopolysäuren und Isopolybasen - abfangen. Die Kenntnis dieser Zwischenprodukte kann Einblicke in die sehr komplizierten Hydrolysevorgänge liefern.

Salze von Isopolysäuren lassen sich auch aus den Alkoxiden der zugrundeliegenden Metalle gewinnen, wenn das in einem organischen Lösemittel gelöste Alkoxid in Gegenwart einer schwachen (meist organischen) Base mit einem Unterschuß an Wasser hydrolysiert wird. Die Erfahrung zeigt, daß dabei die gleichen Kondensationsstufen wie im Aquosystem erreicht werden.¹⁾²⁾ Der Kondensationsgrad des Polyanions hängt vom pK-Wert der Base, aber auch von der Löslichkeit des Salzes in dem gewählten organischen Lösemittel ab.¹⁾²⁾ Da das Wasser im organischen Medium (im Gegensatz zum wässrigen Medium) nur als Reaktionskomponente dient und vollständig zur hydrolytischen Spaltung des Alkoxids verbraucht wird, sind die gebildeten Salze der Isopolysäuren kristallwasserfrei.¹⁾²⁾ Somit bietet die Hydrolyse von Metallalkoxiden als präparative Methode zur Darstellung von Isopolysäuren gegenüber der Gewinnung dieser Verbindungen aus der wässrigen Lösung hydrolysierender Ionen zwei Vorteile: einmal können durch geeignete Wahl von Salzbildner und Solvens Salze solcher Isopolysäuren hergestellt werden, die sich in wässrigem Medium wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nicht abfangen lassen. Zum anderen sind die Produkte

kristallwasserfrei.

Ebenso wie die Hydrolyse des Esters einer schwachen Metallsäure oftmals die einzige Möglichkeit zur Gewinnung von Derivaten bestimmter Isopolysäuren darstellt, ist vergleichsweise die Protolyse von Aluminiumalkoxiden, d. h. seine Umsetzung mit Säuren im organischen Lösungsmittel, eine ausgezeichnete Methode zur Gewinnung von Aluminiumsalzen, die aus wässrigem Medium nicht erhältlich sind, da sie hier sofort der Hydrolyse unterliegen.

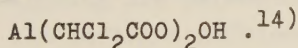
Solche Salze sind die Aluminiumtrisalze niederer und höherer Fettsäuren, die erstmalig von MEHROTRA³⁾⁴⁾ aus Aluminiumisopropoxid in benzolischer Lösung durch Umsetzung mit den entsprechenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 : 3 und Entfernung des abgespaltenen Alkohols durch Azeotropdestillation dargestellt worden sind. Setzt man Aluminiumalkoxid im Molverhältnis 1 : 2 ein, so bildet sich das Aluminiummonoalkoxid-disalz, das bei Zugabe von 1 Mol Wasser zum Monohydroxid-disalz hydrolysiert.⁵⁾⁶⁾ MEHROTRA⁷⁾ glaubt, darüberhinaus noch ein Aluminiumdialkoxid-monosalz gefunden zu haben. Die Existenz eines solchen Salzes wird jedoch von FRIBERG⁸⁾ aufgrund infrarotspektroskopischer Untersuchungen an Aluminiumisopropoxidstearaten verschiedener Zusammensetzung angezweifelt.

Aus wässriger Lösung von Aluminiumsalz und Alkalisalz der Fettsäure lassen sich nur basische Salze der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OOC-R})_2\text{OH}$ und $\text{Al}(\text{OOC-R})(\text{OH})_2$ oder aber Gemische aus beiden Typen gewinnen. Auch sogen. Trisalze lassen sich so darstellen, doch zeigen ihre IR-Spektren Banden der freien Carbonsäure.⁹⁾ Sie sind daher als Gemische aus basischem Salz und freier Säure aufzufassen. Die Disalze sind dagegen aufgrund ihrer IR-Spektren als existent anzusehen, sie sind aber oft durch stärker basische Produkte

und freie Säure verunreinigt.⁹⁾ Aus dem Alkoxid lassen sie sich ausnahmslos wesentlich reiner gewinnen.

Die Aluminiumdi- und trisalze der Fettsäuren sind nicht als ionische Verbindungen aufzufassen, sondern vielmehr als Koordinationspolymere. Als vernetzende Faktoren wirken die bifunktionellen Gruppen R-COO sowie OH (bzw. OR). Wie röntgenographische Untersuchungen ergaben,¹⁰⁾¹¹⁾ besitzen die Disalze der höheren Fettsäuren eine Schichtstruktur. Die Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen¹²⁾¹³⁾ lassen sich so deuten, daß bei 6facher Koordination des Al die Carboxylatgruppen mono- oder dinuclear gebunden sein können, während die OH-Gruppen als Brücken zwischen Al fungieren. Die Schichtstruktur bietet eine gute Erklärung für die Quellfähigkeit dieser Verbindungen.

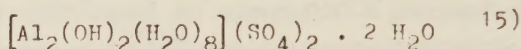
Analog zu der Darstellung der Monohydroxiddisalze der höheren Fettsäuren bildet sich auch bei der Umsetzung von Aluminiumäthoxid mit Dichloressigsäure und Wasser im Verhältnis 1 : 2 : 1 im organischen Lösungsmittel ein darin schwer lösliches Produkt der Zusammensetzung



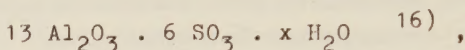
Wie einleitende Untersuchungen¹⁴⁾ zeigten, ist auch diese Substanz zur Quellung in einigen Lösungsmitteln befähigt. In anderen Solventien, beispielsweise in bestimmten Alkoholen, löst sie sich nach vorhergehender Quellung auf. Aus diesen Lösungen konnten Produkte isoliert werden, die weniger Säure als die ungelöste Substanz $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$, dafür aber Alkoxygruppen enthielten. Mithin ist der Löseprozess mit einer Solvolyse verbunden.

Der Vorgang der Solvolyse, die das $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ in alkoholischer Lösung erleidet, läßt sich mit dem Vorgang der Hydrolyse von Aluminiumsalzen in wässriger Lösung

vergleichen. Im Aquosystem verläuft die Hydrolyse des $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zum $\text{Al}(\text{OH})_3$ über Zwischenstufen (Isopolybasen). Präparate, die als Salze solcher Isopolybasen aufgefaßt werden können, lassen sich unter geeigneten Bedingungen fassen. So konnten beispielsweise basische Aluminiumsulfate der Zusammensetzung



und



das aus $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Einheiten aufgebaut ist, dargestellt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es zu prüfen, ob sich bei der Alkoholyse des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ unter geeigneten Bedingungen ebenfalls definierte niedermolekulare Zwischenprodukte abfangen lassen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften Einblicke in den Vorgang der Alkoholyse gestatten.

II. Die Darstellung des Aluminiumhydroxid- =====

bis-dichloracetates =====

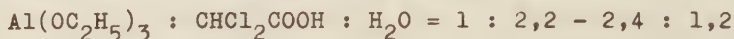
A. Arbeitsvorschrift

In einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten Dreihalskolben, der mit CaCl_2 -Trockenrohren gegen Feuchtigkeitseintritt gesichert ist, wird frisch destilliertes Aluminiumäthoxid, das durch Reaktion von aktiviertem Aluminium mit Äthanol in Xylol dargestellt wurde,¹⁷⁾ in der Siedehitze in soviel trockenem Xylol gelöst, daß eine etwa 2 %ige Lösung entsteht. Zu der kochenden klaren Lösung wird unter starkem Rühren eine etwa 25 bis 50 %ige Lösung von Dichloressigsäure in trockenem Xylol getropft. Gegen Ende der Zugabe verdickt sich die Flüssigkeit, bisweilen färbt sie sich grünlich.⁺) Dann wird nach Entfernen der Heizquelle vorsichtig die berechnete Wassermenge zugegeben. Dabei wird ein heftiges Aufsieden beobachtet und es fällt ein weißer, sehr feiner Niederschlag aus, wobei die Viskosität der Lösung abnimmt. Nach etwa 12stündigem Kochen wird der Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit trockenem Äther gewaschen und in einer Trockenpistole mindestens 10 Stunden über CaCl_2 /Paraffin bei 100°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die drastische Trocknung ist deswegen

⁺) Die Zunahme der Viskosität ist ein Zeichen dafür, daß intermediär gebildetes $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OC}_2\text{H}_5$ schon vor der Wasserzugabe hydrolysiert wird, da nur das Hydroxiddisalz zur Quellung fähig ist.⁵⁾¹⁸⁾ Das notwendige Wasser liefert die Dichloressigsäure, die bis zu 5 % Wasser enthalten kann.

erforderlich, weil das Produkt infolge seiner Neigung zum Quellen stets Reste an Xylol einschließt, die durch Äther nicht ausgewaschen werden können.

Nach dieser Vorschrift wurden verschiedene Ansätze hergestellt. Die Reagentien wurden im Molverhältnis



eingesetzt. Bei einem Ansatz wurde Aluminiumisopropoxid benutzt. Die jeweils verwendeten Substanzmengen können aus Tabelle 1 entnommen werden.

Durch Umsetzung von Aluminiumäthoxid mit

1. $\text{CHCl}_2\text{COOH} + \text{D}_2\text{O}$ (Nr. 7)
2. $\text{CHCl}_2\text{COOD} + \text{D}_2\text{O}$ (Nr. 8)
3. $\text{CDCl}_2\text{COOD} + \text{D}_2\text{O}$ (Nr. 9)
4. $\text{CDCl}_2\text{COOD} + \text{H}_2\text{O}$ (Nr. 10)

wurden die deuterierten Produkte gewonnen. Bei ihrer Darstellung darf die Reaktionsmischung nur etwa 2 Stunden gekocht werden, weil sie sich sonst unter Braunfärbung zersetzt.

Nr.	Alkoxid g	Säure ^{a)}	H ₂ O ml	D ₂ O ml	Produkt
1	17,0	22,0 ml	1,1	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
2	17,8	23,0 ml	1,1	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
3	26,6	34,5 ml	1,7	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
4	31,3	42,0 ml	2,0	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
5	19,2	25,0 ml	1,2	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
6	27,1 ^{b)}	27,5 ml	3,0	-	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OH
7	9,5	18,0 g ^{c)}	-	1,4	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OD
8	5,1	9,3 g ^{d)}	-	0,75	Al(CHCl ₂ COO) ₂ OD
9	7,66	14,1 g ^{d)}	-	1,29	Al(CDCl ₂ COO) ₂ OD
10	1,70	3,13 g ^{e)}	0,2	-	Al(CDCl ₂ COO) ₂ OH

T a b e l l e 1

a) Falls nichts anderes gesagt, handelt es sich um die 95 %ige Dichloressigsäure, die 5 % Wasser enthält.

b) Aluminiumisopropoxid

c) Durch Vakuumdestillation gereinigte 100 %ige Säure (Kp₄₋₅ 55-57°C)

d) CHCl₂COOD

e) CDCl₂COOD

B. Die analytische Untersuchung des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

1. Analysenmethoden

a. Die Aluminiumbestimmung

Zur Ermittlung des Al-Gehaltes wird die Fällung als 8-Oxychinolat in schwach saurem Medium nach BENEDETTI-PICHLER¹⁹⁾ verwendet. Als Fällungsreagenz dient eine 5 %ige essigsaure 8-Oxychinolinlösung. Für jede Bestimmung werden 250 bis 350 mg Substanz verwendet. Die eingewogene Substanz wird zunächst mit 5 ml halbkonz. H_2SO_4 zersetzt und dann erst in der vorgeschriebenen Wassermenge (etwa 200 ml) gelöst. Auf diese Weise wird eine hydrolytische Spaltung des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates, die zur Bildung säureunlöslicher Hydroxidniederschläge führen würde, vermieden.

b. Die Chlorbestimmung

Chlor wird in den Präparaten nach der von W. ENSELEIT²⁰⁾ abgewandelten SCHOENIGER-Methode (Verbrennung der Substanz im Sauerstoffkolben und potentiometrische Titration der gebildeten Chlorionen mit 0,1n $AgNO_3$) bestimmt. Es werden Einwaagen um 25 mg verwendet.

Die Methode liefert oftmals streuende Werte, da die Substanzen sich auf der Waage schwer handhaben lassen.

c. Die C-, H- und die Alkoxidbestimmung

wurde im mikroanalytischen Labor des organisch-chemischen Institutes der Technischen Universität, Berlin, angefertigt, das auch Chlor-Kontrollbestimmungen durchführte.⁺⁾

2. Analysenresultate

Die Analysenergebnisse sagen aus, daß bei den verschiedenen Ansätzen Präparate der einheitlichen und innerhalb der Fehlergrenze reproduzierbaren Zusammensetzung



entstehen. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die analytisch ermittelten Prozentgehalte an Al, Cl, C und H (Mittelwerte aus 2 bis 4 Einzelbestimmungen) und vergleichen diese mit dem aus Formel I berechneten theoretischen Wert.

Nr.	Al %	Cl %	C %	H %	Al : $CHCl_2COO$
1	8.97	47.23	16.35	1.06	1 : 2.01
2	9.12	46.24	-	-	1 : 1.93
3	9.07	46.64	-	-	1 : 1.96
4	9.13	46.39	15.86	1.32	1 : 1.93
5	9.09	47.15	16.12	1.41	1 : 1.97
6	9.04	46.96	-	-	1 : 1.98
theoretisch	9.00	47.31	16.01	1.00	1 : 2.00

T a b e l l e 2

^{+) An dieser Stelle möchte ich Frau Dr. U. FAASS für die Ausführungen der Analysen danken.}

Die deuterierten Produkte hatten die folgende Zusammensetzung:

Substanz	Al %	Cl %	C %	H %	Al : CHCl_2COO
$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$					
Nr. 7	9.00	46.80	16.07	1.26	1 : 1.98
Nr. 8	8.97	46.21	16.22	1.34	1 : 1.96
theoretisch	8.97	47.15	15.97	1.34	1 : 2.00
$\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$					
Nr. 9	9.00	45.58	16.49	1.37	1 : 1.93
theoretisch	8.91	46.83	15.86	1.98	1 : 2.00
$\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$					
Nr.10	8.86	46.02	16.14	1.05	1 : 1.98
theoretisch	8.94	46.99	15.92	1.66	1 : 2.00

T a b e l l e 3

Die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung läßt vermuten, daß die in den verschiedenen Ansätzen erhaltenen Präparate identisch und als Aluminiumhydroxid-bis- dichloracetat zu formulieren sind. Dies wird durch die physikalische Untersuchung der Substanzen bestätigt.

C. Die chemischen Eigenschaften des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat löst sich in reinem Wasser bzw. in Säuren recht gut, wenn auch langsam. Nur in Laugen ist die Lösungsgeschwindigkeit erheblich höher. Die 0,1m Lösung reagiert durch Hydrolyse schwach sauer (pH 4).

Weiterhin löst sich die Substanz in verschiedenen Alkoholen. Dabei ist bemerkenswert, daß gradkettige aliphatische Alkohole (Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol), sowie Cyclohexanol und Tetrahydrofurfurylalkohol lösend wirken, während die Substanz in den verzweigten Isomeren (Isopropanol, Isobutanol, Tert.-Butanol) und mehrwertigen Alkoholen (Äthylenglykol, Glycerin) unlöslich ist. Die Lösungsgeschwindigkeit in den lösenden Alkoholen ist abgestuft: das Dichloracetat löst sich in Methanol, Cyclohexanol und Äthanol (in diesem Alkohol aber erst nach längerem Stehen) schon in der Kälte; bei den anderen Alkoholen muß dagegen erhitzt werden. - Bei längerem Stehen oder kurzem Erhitzen scheidet die methanolische Lösung als einzige eine weiße Gallerte aus, die durch ein hartes Filter läuft.

Andere Lösemittel sind Aceton und Acetanhydrid (in diesen beiden Solventien erfolgt die Auflösung erst nach mehrtägigem Kochen), sowie Pyridin, Piperidin und Chinolin. Von den basischen Lösungsmitteln wirkt Pyridin am schnellsten lösend. In Tri-n-butylamin quillt die Substanz zu einem durchsichtigen Schleim.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Äther und Essigester lösen die Substanz nicht, in Chlorbenzol quillt sie zu einem durchsichtigen Schleim.

Der Lösungsvorgang scheint in allen Solventien ähnlich zu sein; die Substanz quillt zunächst in dem Lösemittel zu einem durchsichtigen Schleim, der sich dann allmählich auflöst. In zwei Lösemitteln (Tri-n-butylamin und Chlorbenzol) wird nur die Quellung beobachtet.- Die mit Wasser oder einer Säure zusammengebrachte Substanz erweist sich zuerst als ausgesprochen wasserabstoßend und wird erst allmählich benetzt. Nur die benetzten Teilchen quellen und lösen sich langsam. Da die anderen Lösemittel sofort benetzen, ist in ihnen die Lösegeschwindigkeit größer.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß der Löseprozess mit einem chemischen Angriff des Solvens auf das zu lösende Molekül verbunden ist. Tatsächlich zeigte sich, daß die aus verschiedenen Lösungen isolierten Produkte weniger Dichlor-essigsäure als die ungelöste Substanz $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})\text{OH}$, dafür aber Reste des Lösemittels enthalten, z. B.:

Solvens	Al %	Cl %	C %	H %	$\text{OC}_2\text{H}_5\%$	N %	Al : CHCl_2COO
Wasser	8.65	44,52	15.70	1.67	-	-	1 : 1.96
Äthanol	9.52	38.99	23.00	2.75	1371	-	1 : 1.56
Pyridin	8.90	37.66	23.61	2.50	-	2,54	1 : 1.61
Aceton	10.07	43.16	15.91	2.17	-	-	1 : 1.63

Die Derivate wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in Äther und Fällen mit Ligroin oder direkt aus der Lösung durch Fällen mit Ligroin isoliert. Das Produkt aus wässriger Lösung wurde durch Verdampfen des Wassers bei Zimmertemperatur gewonnen.

Die Solvolyse des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

wurde am Beispiel der Methanolyse und Äthanolyse genauer untersucht. Ziel der Untersuchung war es festzustellen, ob sich dabei definierte Stufen abfangen lassen. Insbesondere die Löseversuche mit Methanol ließen vermuten, daß die Solvolyse eine Zeitreaktion ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Variation der Reaktionszeit zu verschiedenen Solvolyseprodukten zu gelangen. Weiterhin wurde geprüft, ob sich die Verdünnung des Alkohols mit Benzol auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auswirkt.

III. Die Alkoholyse von Aluminiumhydroxid-

bis-dichloracetat

A. Arbeitsvorschrift

In einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und, falls erforderlich, Tropftrichter ausgestattet und durch CaCl_2 -Trockenrohre gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist, werden 5 bis 10 g Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat entweder mit Methanol-Benzol-Gemisch (400 bis 600 ml Gesamtvolumen) oder mit reinem Methanol bzw. Äthanol (150 bis 250 ml) verschieden lange gekocht. Die zunächst fast klare Lösung trübt sich bei Methanolyseansätzen allmählich und scheidet bei sehr langem Kochen ein weißes schleimiges Produkt aus. Äthanolische Lösungen bleiben auch bei sehr langem Kochen klar. Die Lösung wird durch Destillation vom Lösemittel befreit. Dabei ändert während der Destillation ein Zusatz von Benzol, der zur restlosen Entfernung des Alkohols aus dem Reaktionsprodukt dient, nichts an der Zusammensetzung der Endprodukte. Gegen Ende des Abdampfens muß eine Überhitzung des Kolbeninhalts, die zur Bildung gelblicher Zersetzungsprodukte führen würde, sorgfältig vermieden werden. Der Destillationsrückstand, meist ein zäher, teils trüber Schleim, wird durch Anlegen eines Vakuums soweit wie möglich getrocknet. Eine vollständige Trocknung kann meist nicht ohne Zersetzungserscheinungen erzielt werden. An vollkommen trockenen Stellen hat das Produkt glasartige Beschaffenheit. Die Masse wird mit etwa 200 ml Äther mehrere Stunden lang behandelt, wobei sie aufquillt und sich teilweise oder ganz löst.

Isolierung der Methanolyseprodukte

In Ansätzen mit Methanol löst sich nur ein Teil des Destillationsrückstandes in Äther. Der Löserückstand, meist eine weiße, undurchsichtige Masse von puddingartiger Konsistenz wird in verschlossenen Gefäßen abzentrifugiert und dreimal mit Äther gewaschen. Dann wird er in einer Trockenpistole mehrere Stunden bei 60°C im Ölpumpenvakuum über CaCl_2 /Paraffin getrocknet. Solch ein ätherunlösliches Produkt wird im folgenden mit U gekennzeichnet.

Aus dem Zentrifugat, zu dem die erste Waschfraktion des U-Anteils geschlagen wurde, wird der ätherlösliche Anteil mit Ligroin gefällt. Um feste Fällungsprodukte zu erhalten, muß die sehr verdünnte ätherische Lösung extrem langsam mit Ligroin versetzt werden. Anderenfalls besteht die Gefahr der Bildung öligler Niederschläge. Die folgende Arbeitsweise ergibt einen weißen, meist grobkörnigen Niederschlag:

In einem Dreihalskolben, der KPG-Rührer, Tropftrichter und Destillationsapparatur trägt und mit CaCl_2 -Trockenrohren gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist, wird zu der ätherischen Lösung (etwa 250 ml) unter kräftigem Rühren Ligroin sehr langsam getropft. Sobald die Niederschlagsbildung einsetzt - nach Zugabe von etwa 500 ml - wird die Ligroinzufuhr unterbrochen und der Äther fraktioniert abdestilliert, wobei sich die Fällung verstärkt. Bei einer Siedetemperatur von 90°C wird die Destillation abgebrochen. Die Suspension, die jetzt nur noch geringe Mengen Äther enthält, wird nach dem Abkühlen mit weiteren 500 ml Ligroin langsam versetzt. Der Niederschlag wird über eine Druckfilternutsche abgetrennt und dreimal mit Ligroin gewaschen. Er wird mehrere Stunden lang in einer Trockenpistole unter den für die U-Produkte beschriebenen Bedingungen getrocknet. Die ätherlöslichen Produkte werden im folgenden durch ein L gekennzeichnet.

Isolierung der Äthanolyseprodukte

Der von Äthanol befreite Destillationsrückstand löst sich vollkommen in Äther. Bei der Arbeitsweise, die für ätherlösliche Methanolyseprodukte beschrieben wurde, konnten aus der ätherischen Lösung bei 2 Ansätzen 2 Fraktionen erhalten werden: aus konzentrierter Lösung wurde ein öliges Produkt ausgeschieden. Dieses wurde abgetrennt und für sich untersucht. Nach dem Abuestillieren von Äther aus der von dem Öl abdekantierten Lösung und nach weiterer Zugabe von Ligroin fiel ein weißer Niederschlag aus.- Ein dritter Ansatz ergab nur ein einziges Produkt. Alle Präparate wurden unter den oben angegebenen Bedingungen getrocknet. Die erste Fällungsfraktion wird im folgenden mit a, die zweite mit b bezeichnet.

Alle in den einzelnen Ansätzen verwendeten Lösungsmittel müssen vorher sorgfältig getrocknet werden. Um einer Hydrolyse der isolierten Produkte durch das in der Luft enthaltene Wasser vorzubeugen, werden alle Operationen, wie Umfüllen der Produkte in Wägegläser, Mörsern, zweckmäßig in einer mit P_2O_5 getrockneten Glovebox vorgenommen.

Tabelle 4 gibt die für jeden Versuch eingesetzte Menge an Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat, Art des Lösungsmittels, Reaktionszeit und Bezeichnung der isolierten Produkte an. Im 10. Ansatz konnte kein ätherlösliches Produkt erhalten werden.

Nr.	$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Produkt
1	7,0 g	M + B (1:2,5)	0,25 Std.	1L, 1U
2	7,1 g	"	0,25 "	2L, 2U
3	7,1 g	"	0,25 "	3L, 3U
4	7,4 g	"	0,75 "	4L, 4U
5	9,7 g	"	0,75 "	5L, 5U
6	5,3 g	"	0,75 "	6L, 6U
7	7,0 g	"	40 "	7L, 7U
8	5,4 g	M	0,5 "	8L, 8U
9	5,0 g	M	0,5 "	9L, 9U
10	7,0 g	M	40 "	- , 10U
11	10,8 g	Ä	14 "	11a, 11b
12	10,1 g	Ä	18 "	12a, 12b
13	5,0 g	Ä	66 "	13

T a b e l l e 4

M = Methanol

Ä = Äthanol

B = Benzol

B. Analysenresultate

Alle Substanzen wurden nach den oben angegebenen Vorschriften analysiert. Die Ergebnisse, die Mittelwerte aus 2 bis 4 Einzelbestimmungen darstellen, sind in Tabelle 5 niedergelegt.

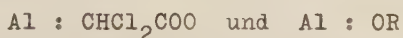
Nr.	Al %	Cl %	C %	H %	OR %	Al : CHCl_2COO
1U	9,60	42.34	18.71	2.03	9.81	1 : 1.68
2U	10.25	40.24	19.24	2.38	11.94	1 : 1.49
3U	10.32	40.20	19.28	2.14	12.36	1 : 1.48
4U	10.37	40.49	18.80	2.18	12.69	1 : 1.49
5U	10.70	39.79	18.12	2.23	11.55	1 : 1.41
6U	10.58	39.73	19.06	2.27	14.33	1 : 1.43
7U	10.10	35.57	22.10	2.93	15.87	1 : 1.34
8U	11.13	36.05	21.14	2.88	17.23	1 : 1.23
9U	11.15	35.57	21.81	2.85	18.02	1 : 1.21
10U	11.79	33.52	21.70	3.26	21.35	1 : 1.08
1L	8.88	44.77	18.16	1.64	5.83	1 : 1.92
2L	8.30	40.63	20.66	1.99	5.03	1 : 1.86
3L	8.62	45.35	17.76	1.78	3.50	1 : 2.00
4L	8.67	44.71	18.63	1.53	5.45	1 : 1.96
5L	8.46	42.40	19.60	1.63	4.48	1 : 1.91
6L	8.94	45.26	18.08	1.60	5.88	1 : 1.93
7L	5.02	27.92	25.50	4.93	16.32	1 : 2.00
8L	8.63	46.06	17.04	1.55	2.93	1 : 2.03
9L	8.60	45.13	17.44	1.92	-	1 : 1.99
11a	9.52	38.99	23.00	2.75	13.71	1 : 1.56
11b	9.00	43.94	19.28	2.08	7.10	1 : 1.86
12a	9.73	41.52	19.97	2.20	8.91	1 : 1.62
12b	9.41	42.39	20.76	1.99	8.70	1 : 1.71
13	9.69	39.50	21.97	2.86	15.00	1 : 1.55

T a b e l l e 5

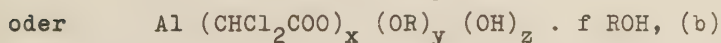
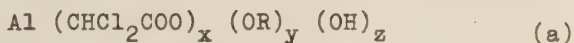
R = OCH_3 in den Substanzen 1 bis 10 U und L
R = OC_2H_5 in den Substanzen 11 bis 13 a und b

C. Auswertung der Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse streuen zu sehr, als daß die Annahme einer einzigen oder einiger weniger Bruttoformeln, die die Zusammensetzung aller oder mehrerer Präparate innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen richtig wiedergibt, gerechtfertigt erscheint. Die Zusammensetzung der isolierten Produkte ist somit nicht reproduzierbar. Dies wird noch deutlicher, wenn anstelle der prozentualen Gehalte an Al, Cl und OR die Molzahlverhältnisse



der einzelnen Derivate betrachtet werden. Die Berechnung dieser Molzahlen ist gleichbedeutend mit der Aufstellung von Summenformeln



da bei einigen Substanzen ein Gehalt an Kristallalkohol angenommen werden muß. Der Solvataalkohol macht sich in den IR-Spektren dieser Derivate durch Banden bemerkbar, die in den IR-Spektren der alkoholfreien Proben fehlen. (vgl. IR-Spektren der Aluminiumalkoxid-dichloracetate)

Solche Summenformeln lassen sich aus den analytisch ermittelten prozentualen Al- und Cl-Gehalten gewinnen. Die Methode hat den Nachteil, daß sich beim Vergleich der aus diesen Formeln berechneten "theoretischen" C-, H- und OR-Gehalte mit den gemessenen Werten oft größere Diskrepanzen ergeben, während die "theoretischen" Al- und Cl-Werte mit den gemessenen zwangsläufig übereinstimmen müssen.

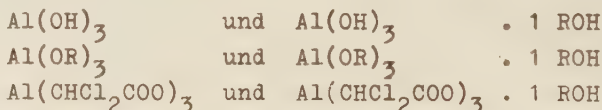
Diese Schwierigkeit kann nur dann umgangen werden, wenn zur

Aufstellung der Summenformeln neben den analytisch ermittelten Gehalten an Al und Cl auch die Gehalte an C, H und OR berücksichtigt werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Rechenprogramm in der FORTRAN-Sprache ausgearbeitet, das für IBM-Rechenautomaten der Typen 1130 bzw. 7090/94 verwendet werden kann.⁺⁾ Dieses Programm (vgl. Anhang Tabelle 17) variiert die Molzahlen x und y in zwei (für Formel a) bzw. x, y und f in drei (für Formel b) DO-Schleifen innerhalb der jeweils möglichen Grenzen, nämlich:

- (a) x von 0,01 bis 3,01 in Schritten von 0,01
y von 0,01 bis $N = 3,01 - x$ in Schritten von 0,01
- (b) x von 0,01 bis 3,01 in Schritten von 0,01
y von 0,01 bis $N = 3,01 - x$ in Schritten von 0,01
f von 0,01 bis $f_{\max}$ in Schritten von 0,16.

f kann theoretisch unbegrenzt groß sein; abgesehen von einer Ausnahme reicht es jedoch aus, seinen Maximalwert zu 1,00 anzusetzen. Damit sind alle Zusammensetzungen innerhalb der Grenzen



erfaßbar.

Für jede Zusammensetzung wird das Molekulargewicht und der prozentuale Gehalt an den analytisch ermittelbaren Bestandteilen Al, Cl, C, H und OR berechnet. Es werden nur solche Zusammensetzungen notiert, deren Prozentgehalte in einem

+) Für die Hilfe bei der Aufstellung und Durchführung des Rechenprogramms danke ich Herrn Professor Dr. W. WETZEL, Institut für Angewandte Statistik der FU, sowie dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt.

vorgegebenen Fehlerintervall der analytisch ermittelten Werte liegen. Dieses wird durch vier IF-Abfragen erreicht, deren allgemeine Form lautet:

IF (ABSF (x-A) - δ) N 1, N 2, N 3

x : berechnete Prozentgehalte an Al, Cl, C und OR

A : analytisch ermittelte Prozentgehalte
(in einem INPUT-Statement eingegeben)

δ : vorgegebenes Fehlerintervall

Die "guten" Werte x werden in eindimensionalen arrays von etwa 100 Plätzen eingespeichert.

Es werden ausgedruckt:

- (a) das Molekulargewicht M
die Molzahlen x, y, z
die berechneten Prozentgehalte an Al, Cl, C, H, OR
- (b) das Molekulargewicht M
die Molzahlen x, y, z, f
die berechneten Prozentgehalte an Al, Cl, C, H, OR
gebunden, OR frei (d. h. OR aus dem Kristallalkohol)
ΣOR, ROH (Kristallalkohol)

Es lassen sich für fast alle dargestellten Verbindungen Summenformeln aufstellen, wenn man für die Prozentgehalte der analytisch ermittelbaren Bestandteile (außer H) Fehler in folgenden Grenzen annimmt:

Fehler des Al-Wertes	$\pm 0,1 \leq \delta_{Al} \leq \pm 0,2$
Fehler des Cl-Wertes	$\pm 0,3 \leq \delta_{Cl} \leq \pm 1,0$
Fehler des C -Wertes	$\pm 0,3 \leq \delta_C \leq \pm 1,0$
Fehler des OR-Wertes	$\pm 0,3 \leq \delta_{OR} \leq \pm 1,0$

Die Anpassung des Fehlerintervalls δ an die Güte der Analysenwerte erfolgt in einer Reihe von IF-Statements im Anschluß

an die DO-Schleife. Im Programm (b) mußte, um vernünftige Ergebnisse zu erhalten, vorausgesetzt werden, daß der analytisch ermittelte OR-Gehalt dem Anteil an gebundenen OR entspricht.

Zur Verkürzung der Rechenzeit erwies es sich als zweckmäßig, für eine Verbindung nicht alle theoretisch möglichen Zusammensetzungen durchlaufen zu lassen, sondern x nur in gewissen schmalen Bereichen, die in einem INPUT-Statement vorgegeben werden können, variieren zu lassen. (Vgl. dazu Anhang)

Das Programm ergibt für jede Verbindung eine oder mehrere Zusammensetzungen, die innerhalb der vorgegebenen Bedingungen richtig sind. Werden in einem Diagramm die für jede Substanz als richtig berechneten Verhältnisse Al : OR (=y) über den zugehörigen Verhältnissen Al : CHCl_2COO (=x) aufgetragen, so liegen diese Punkte für jede Substanz innerhalb eines durch die Analysengenauigkeit bestimmten Areals. Es läßt sich eine Gerade finden, die sämtliche Areale zumindest berührt (Abb. 1). Dies bedeutet, daß sich für jede Substanz eine Bruttoformel bilden läßt, deren Säure- und Alkoxygehalt in einer für alle Substanzen verbindlichen Beziehung zueinander stehen. Diese Beziehung ist durch die Funktionsgleichung der Geraden gegeben:

$$y = -\frac{4}{3}x + 3$$

Darin können x und y durch den Parameter A, der den aus jeder Substanz abgespaltenen Anteil an Säure darstellt, ausgedrückt werden. z als zugehöriger OH-Gehalt ergibt sich aus der Differenz der Summe aus x und y zu 3.

$$\begin{aligned}x &= 2 - A && \text{mit } A < 2 \\y &= \frac{1}{3} + \frac{4}{3}A \\z &= \frac{2}{3} - \frac{1}{3}A\end{aligned}$$

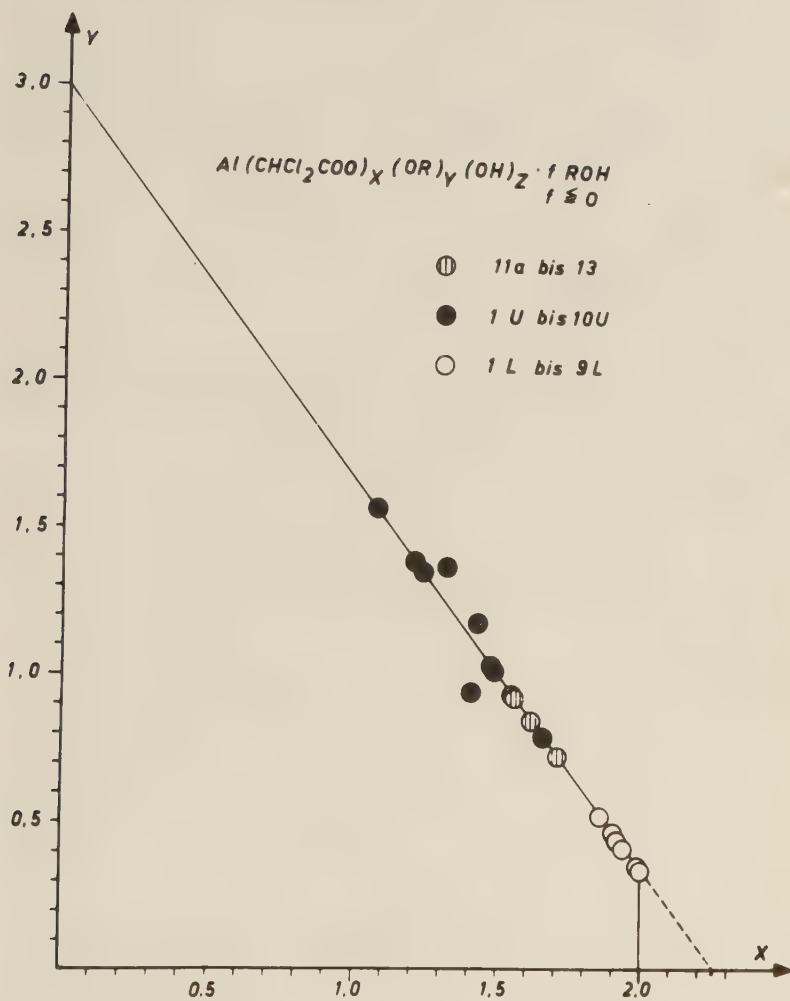
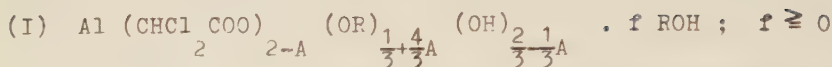


Abb. 1

Durch die allgemeine Bruttoformel



läßt sich also die Zusammensetzung einer jeden Substanz beschreiben. Tabelle 6 gibt für jede Substanz die der Formel I gehorchenden Werte x, y, z und f an und vergleicht die auf der Grundlage von I berechneten theoretischen Prozentgehalte (BER) an Al, Cl, C, H und OR (y als gebundener Anteil und $\Sigma(y+f)$ als die Summe aus gebundenem und Solvatanteil) mit den analytisch ermittelten Werten (GEF).

Die Existenz eines für alle Produkte verbindlichen Formelschemas setzt voraus, daß die Alkoholyse einem bestimmten Mechanismus gehorcht. Das Diagramm (Abb. 1) zeigt, daß dieser Mechanismus zwei Teilschritte umfaßt, von denen der erste die Substitution von OH-Gruppen durch OR-Gruppen bei gleichbleibendem Säuregehalt ($x = 2, A = 0$) bewirkt. Diese Teilreaktion ist abgeschlossen, wenn $1/3$ der OH- durch OR-Gruppen ersetzt sind. Erst dann beginnt im zweiten Teilschritt die gleichzeitige Eliminierung von Säure- und OH-Gruppen, deren Plätze ebenfalls durch OR besetzt werden.

Wie sich aus den Löslichkeitseigenschaften der Methoxiddichloracetate entnehmen läßt, bewirkt der erste Teilschritt, also die Substitution von maximal $1/3$ OH durch OR, daß die ätherunlösliche Ausgangssubstanz $Al(CHCl_2COO)_2OH$ in ein ätherlösliches Produkt umgewandelt wird. Dagegen wird bei der im zweiten Teilschritt erfolgenden gleichzeitigen Substitution von $CHCl_2COO$ und OH durch OR die Ätherlöslichkeit herabgesetzt. Denn die säurearmen Methoxidderivate sind auch ätherunlöslich, und diejenigen ätherlöslichen Derivate, die schon etwas Säure verloren haben, lösen sich schlechter in Äther als die Derivate, die noch 2 Mol Säure enthalten (vgl. Abschn. D, Löslichkeit der Alkoxiddichloracetate).

	x	y	s	f	m	BER	AL GEP	Δ	CI GEP	Δ	C GEP	BER	H GEP	Δ	ff _{xy}	OCN ₃ / OC ₂ H ₅ y GEP	Δ
6L	2.03	0.29	0.68	-	307.24	6.78	8.63	+0.15	46.65	46.06	+0.8	16.77	17.04	-0.3	-	2.95	2.86 +0.10
9L	2.00	0.33	0.67	1/3	315.86	8.54	8.60	-0.05	44.90	45.13	-0.2	17.72	17.44	+0.3	6.58	3.24	-
7L	2.00	0.33	0.67	6/6	529.17	5.10	5.02	+0.10	26.80	27.92	-1.1	24.97	25.50	-0.5	41.04	1.94	16.32
3L	1.99	0.35	0.66	1/3	313.88	6.59	8.62	-0.05	44.96	45.35	-0.4	17.83	17.76	-0.1	(6.72)	3.47	3.50 -0.05
4L	1.94	0.41	0.65	1/3	309.32	8.72	8.67	+0.05	44.47	44.71	-0.3	17.94	18.63	-0.7	(7.42)	4.13	5.45 -1.30
11L	1.92	0.44	0.64	1/6	302.59	8.91	8.86	+0.05	44.99	44.77	+0.2	17.66	18.16	-0.5	(6.26)	4.52	5.83 -1.30
6L	1.92	0.44	0.64	1/6	302.59	8.91	8.94	-0.05	44.99	45.26	-0.3	17.66	18.08	-0.4	(6.26)	4.52	5.86 -1.40
5L	1.90	0.47	0.63	2/3	316.13	8.53	8.46	+0.10	42.62	42.40	+0.2	18.77	19.60	-0.8	(11.19)	4.56	4.48 +0.10
2L	1.86	0.52	0.62	1	323.65	8.33	8.30	+0.05	40.75	40.63	+0.2	19.44	20.66	-1.2	(14.89)	4.99	5.03 -0.05
10L	1.66	0.79	0.55	1/6	278.54	9.68	9.60	+0.10	42.26	42.34	-0.1	18.45	18.71	-0.3	10.70	9.41	+0.90
20L	1.49	1.01	0.50	-	257.44	10.48	10.65	+0.20	41.04	40.24	+0.8	18.61	19.24	-0.6	-	9.00	9.23 -0.70
30L	1.46	1.03	0.49	-	256.60	10.51	10.32	+0.20	40.90	40.20	+0.7	18.67	19.28	-0.6	-	12.17	11.94 +0.20
40L	1.46	1.03	0.49	-	256.60	10.51	10.37	+0.15	40.90	40.49	+0.4	18.67	18.80	-0.2	-	12.46	12.36 +0.10
60L	1.43	1.18	0.39	-	253.10	10.65	10.58	+0.10	40.05	39.73	+0.3	19.17	19.06	+0.1	-	12.46	12.69 +0.20
50L	1.43	0.94	0.65	2/3	247.58	10.89	10.70	+0.20	40.36	39.79	+0.6	18.24	18.12	+0.1	-	14.47	14.33 +0.20
70L	1.32	1.37	0.30	2/3	265.09	10.17	10.10	+0.10	35.31	35.57	-0.3	21.20	22.10	-0.9	-	11.76	11.5 +0.20
80L	1.24	1.35	0.41	1/3	245.14	11.00	11.13	-0.15	35.87	36.05	-0.2	20.38	21.14	-0.6	(25.10)	16.04	15.87 +0.20
90L	1.21	1.39	0.40	1/3	242.39	11.13	11.15	-0.05	35.40	35.57	-0.2	20.51	21.81	-1.3	(21.35)	17.09	17.23 -0.20
100L	1.06	1.57	0.35	1/3	278.54	11.70	11.79	-0.10	33.23	33.52	-0.3	21.14	21.70	-0.6	(22.20)	17.79	16.02 -0.30
110L	1.06	1.57	0.35	1/3	278.54	11.70	11.79	-0.10	33.23	33.52	-0.3	21.14	21.70	-0.6	(24.97)	21.14	21.35 -0.20
116L	1.06	0.52	0.62	-	298.90	9.02	9.00	-0.05	44.13	43.94	+0.2	19.13	19.28	-0.2	-	7.45	7.10 +0.75
126L	1.71	0.72	0.57	-	267.87	9.37	9.41	-0.05	42.12	42.39	-0.3	20.24	20.76	-0.5	-	11.27	11.70 +2.60
128L	1.62	0.84	0.54	-	281.26	9.59	9.73	-0.15	40.64	41.52	-0.7	21.01	19.97	-1.0	-	13.45	11.91 +4.50
118L	1.56	0.92	0.52	1/6	264.53	9.46	9.52	-0.05	38.68	38.99	-0.1	22.37	23.00	-0.6	(17.27)	14.57	13.71 +0.90
13L	1.55	0.93	0.52	-	276.02	9.77	9.69	+0.10	39.82	39.50	+0.3	21.58	21.97	-0.4	-	15.16	15.00 +0.20

Die durch Punkt markierten Zusammensetzungen entsprechen nicht der allgemeinen Formel I

Tabelle 6

Die kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung der Alkoholyseprodukte auf der Grundlage eines bestimmten Reaktionsschemas sollte sich in der Änderung bestimmter physikalischer Meßdaten, die auf den Molekülbau und auf die im Molekül vorhandenen Gruppen ansprechen, zu erkennen geben. Hierzu bieten sich die röntgenographische und die IR-spektroskopische Untersuchung der Derivate an. Darüberhinaus sollten sich aus den IR-Spektren Beweise für die Existenz von freiem Alkohol in solchen Derivaten ergeben, deren Analyse mehr C und weniger Al und Cl ergab, als es der ohne Solvatakohol formulierten Formal I entspricht. Weiterhin wurde versucht, das Molekulargewicht einiger ätherlöslicher Produkte zu bestimmen, um zu klären, ob die Reaktion über niedermolekulare Zwischenstufen verläuft.

D. Die Löslichkeit der Alkoxiddichloracetate

Alle untersuchten Verbindungen lösen sich mit geringer Geschwindigkeit in Wasser, der Lösungsvorgang entspricht dem des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$. Die wässrigen Lösungen reagieren schwach sauer (pH 4) und sind als Folge von Hydrolysevorgängen etwas getrübt. Daher wurden die Substanzen ebenso wie das $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ zur Al-Bestimmung nach BENEDETTI-PICHLER zunächst in einigen ml halbkonz. H_2SO_4 gelöst und dann mit Wasser auf das eigentliche Fällungsvolumen verdünnt.

Die in Äther unlöslichen Methoxiddichloracetate sind auch im Methanol und Aceton unlöslich.

Die ätherlöslichen Methoxid- und Äthoxiddichloracetate lösen sich auch in Aceton, Chloroform und Alkoholen z. T. unter Quellung, z. T. quellen sie nur. Quellungserzeugnisse sind meist

durchsichtige Gallerten oder durchsichtige elastische Schleime, die von überstehendem Lösemittel nur durch ihre hohe Viskosität zu unterscheiden sind. Allgemein läßt sich sagen, daß die Verbindungen sich umso besser lösen und umso weniger zum Quellen neigen, je säurereicher sie sind. Spuren von Wasser oder Alkohol in dem zur Löseprobe verwendeten Äther oder Chloroform, die als Lösungsvermittler dienen, erhöhen ebenfalls die Löslichkeit.

Die Lösungen der Substanzen in Methanol scheiden bei längerem Stehen eine weiße Gallerte aus, sie reagieren also weiter. Eine 3%ige Lösung eines Methoxiddichloracetates zeigte nach Filtration durch ein Ultrafilter den TYNDALL-Effekt.

IV. Die physikalische Untersuchung

=====

A. Ultrazentrifugenversuche zur Molekulargewichtsbestimmung

Alle Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung wurden mit einer Ultrazentrifuge Modell E der Firma BECKMAN INSTRUMENTS bei 25°C durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Schlierenoptik ausgerüstet, die eine photographische Abbildung der Sedimentationsdiagramme ermöglicht. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe, deren Strahlung mit einem Wrattenfilter Nr. 77A monochromatisiert wird.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden an zwei ätherlöslichen Aluminiummethoxiddichloracetaten vorgenommen. Wegen ihres guten Lösungsvermögens für diese Substanzen schienen Methanol und Aceton am besten geeignet. Die ACETONISCHE LÖSUNG konnte nur nach dem SEDIMENTATIONS-DIFFUSIONS-GLEICHGEWICHT-VERFAHREN behandelt werden, denn ein Sedimentationsgeschwindigkeitslauf dieser Lösung erbrachte zwar ein Resultat für den Sedimentationskoeffizienten, jedoch konnte der Diffusionskoeffizient, dessen Kenntnis zur Berechnung des Molekulargewichts aus dem Sedimentationskoeffizienten unerlässlich ist, wegen der Unbeständigkeit des Meßzellenmaterials gegen Aceton nicht gemessen werden. Andererseits konnte das Molekulargewicht der in METHANOL gelösten Substanz nur durch einen SEDIMENTATIONSGESCHWINDIGKEITSLAUF bestimmt werden, weil die methanolische Lösung infolge ihrer Instabilität schon vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes, der in einem Gleichgewichtslauf erst nach mehreren Stunden erzielt wird, einen weißen Niederschlag abschied.

Ergebnis des Sedimentations-Geschwindigkeitslaufes:

Dieses Verfahren erbrachte für die methanolische Lösung folgende Werte:

Sedimentationskoeffizient:	5,35 . 10 ⁻¹³
Diffusionskoeffizient:	2,476 . 10 ⁻⁶
Molekulargewicht:	10 258

Ergebnis des Gleichgewichtslaufes:

Dieser Versuch zeigt, daß die Teilchen in der acetonischen Lösung kein einheitliches Molekulargewicht besitzen, sondern daß eine Vielzahl unterschiedlich schwerer Teilchen nebeneinander existiert. Die Auswertung nach einer Laufzeit von 48 und 75 Stunden von Beginn der Sedimentation an ergaben folgende Grenzwerte und folgendes Gewichtsmittel des Molekulargewichtes:

	48 Std.	75 Std.
unterer Grenzwert	6 330	6 351
oberer Grenzwert	14 167	12 825
Gewichtsmittel	10 589	9 536

Die unterschiedlichen Ergebnisse bedeuten, daß entweder das Gleichgewicht nach 48 Stunden noch nicht erreicht war, oder aber, daß die gelösten Teilchen unter Einwirkung der Zentrifugalkräfte eine Veränderung in Richtung auf niedrigere Aggregation erleiden.

Der Versuch, das Molekulargewicht aus Aufnahmen, die im Anfangsstadium der Sedimentation gemacht werden, nach dem ARCHIBALD-Verfahren zu berechnen, scheiterte. Aus dem Phasengrenzbild am Meniskus löste sich nämlich sehr früh ein Peak als Schulter ab, der eine Auswertung nach dem

genannten Verfahren vereitelte. Dieses Verhalten der acetonischen Lösung könnte jedoch als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Teilchen nicht jede beliebige Größe innerhalb bestimmter Grenzen annehmen können, sondern daß bestimmte, ausgezeichnete Aggregate bevorzugt vorkommen.

Die nach dem Sedimentations-Geschwindigkeits- und nach dem Gleichgewichtsverfahren gemessenen Molekulargewichte stimmen recht gut überein. Dies zeigt, daß der Lösungszustand des Aluminiummethoxiddichloracetates in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist. Die Grenzwerte des Molekulargewichtes der in Aceton gelösten Substanz bedeuten, daß die Teilchen etwa 20- bis 50-fach, im Mittel 35-fach aggregiert sind, wenn das Molekulargewicht des monomeren Bausteines mit 300 (Molekulargewicht des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$) angesetzt wird, wobei die Möglichkeit der Bevorzugung bestimmter ausgezeichneter Aggregationsgrade besteht. Hierüber dürfte zwar eine Verteilungsanalyse Aufschluß geben, jedoch erscheint die Durchführung einer solchen aussichtslos, weil nicht alle dafür notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind. Denn die Substanzen können sich in Lösungen verändern und möglicherweise dissoziieren. Aus diesen Gründen wurden die Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge nicht weiter fortgeführt.

B. Die Röntgendiagramme

Von den Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetaten (Nr. 1 - 6), ihren deuterierten Analoga (Nr. 7 - 10) und den alkoxylierten Derivaten wurden Röntgendiffraktometeraufnahmen mit einem Zählrohrgoniometer des Type MIKRO 111 der Firma RÖNTGEN-MÜLLER unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung angefertigt. Ziel der Untersuchung war es, festzustellen,

1. ob die in den verschiedenen Ansätzen dargestellten Verbindungen der reproduzierbaren Bruttozusammensetzung $\text{Al}(\text{CXCl}_2\text{COO})_2 \text{OX}$ ($\text{X} = \text{H}$ oder D) auch eine identische Kristallstruktur aufweisen.
2. wie sich die Struktur bei fortschreitender Abnahme des Dichloracetatgehaltes und Zunahme des Alkoxidgehaltes ändert.

Die Röntgendiffraktogramme der Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetate unterscheiden sich hinsichtlich der Lage der Hauptreflexe praktisch überhaupt nicht, sondern lediglich in der Abhebung der schwachen Reflexe oberhalb $2\theta = 25^\circ$ vom Untergrund sowie in der Auflösung der einzelnen Reflexe im Gebiet $2\theta = 20-25^\circ$, einem Bereich allgemein starker Beugung. Die wichtigsten Interferenzlinien können folgenden Beugungswinkeln zugeordnet werden:

Linien-Nr.	Linienabstand in mm = 2θ	θ in °	geschätzte Intensität
1	8,7	4,35	100
2	12,3	6,15	30
3	16,8	8,40	40
4	17,5	8,75	10
5	19,2	9,60	30
6	20,9	10,45	20
7	22,5	11,25	30
8	23,8	11,90	20
9	24,0	12,00	40
10	24,5	12,25	10
11	25,0	12,50	20
12	26,1	13,05	5
13	27,7	13,85	20
14	29,5	14,75	20
15	30,7	15,35	10
16	32,4	16,20	10
17	33,9	16,95	20
18	36,2	18,10	10
19	37,2	18,60	15

Die Diffraktogramme lassen sich dahingehend interpretieren, daß die in den einzelnen Ansätzen gewonnenen Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetate zwar einen identischen Gitteraufbau besitzen, sich aber in der Ausdehnung der amorphen Bereiche innerhalb der kristallinen Phase unterscheiden.

Die Röntgendiffraktogramme der alkoxylierten Verbindungen zeigen lediglich zwei breite wenig charakteristische Reflexe bei $2\vartheta = 9^\circ$ und $2\vartheta = 20^\circ$. Diese Substanzen sind somit als röntgenamorph anzusehen; deshalb lassen sich leider keine Aussagen über Gitteränderungen bei fortschreitendem Alkoholysegrad der Derivate machen.

C. Die Infrarotspektren

Die in den verschiedenen Ansätzen dargestellten Präparate der Bruttozusammensetzung $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ haben praktisch identische Spektren, wie das auch nach den Ergebnissen ihrer röntgenographischen Untersuchung zu erwarten war. Dagegen weisen die IR-Spektren der alkoxylierten Derivate an einigen Bandenzügen charakteristische Veränderungen auf. Ein Ziel der Arbeit war es, aus diesen Veränderungen Hinweise über die Art, in der Alkohol am Molekül des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ angreift, zu erlangen. Weiterhin sollte die Anwesenheit der Alkoxidgruppen und gegebenenfalls des freien Alkohols mit Hilfe der Spektren nachgewiesen werden.

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Absorptionen des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ und seiner deuterierten Analoga, sowie ihre Zuordnung zu bestimmten Molekülschwingungen verzeichnet. Tabelle 11 enthält eine Gegenüberstellung der wichtigsten Absorptionen der Aluminiumalkoxiddichloracetate

und des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$. Alle Substanzen wurden als KBr-Presslinge im Bereich 600 bis 4 000 cm^{-1} mit einem Spektrometer Modell IR-7 der Firma BECKMAN INSTRUMENTS vermessen.

Dieses Gerät für den Bereich 4 000 bis 600 cm^{-1} ist ein Prismen-Gitter-Doppelmonochromator. Sein NaCl-Prisma in Littrow-Aufstellung hat eine Basis von 75 mm und eine Höhe von 60 mm. Das 64 x 64 mm große Gitter hat 75 Furchen pro mm. Als Strahlungsquelle dient ein NERNST-Stift. Der Strahlungsempfänger ist ein Vakuumthermoelement. Es wird im Doppelstrahlverfahren gemessen. Der Nullabgleich erfolgt optisch-mechanisch im Vergleichsstrahlengang. Die Auflösung beträgt bei 1 000 cm^{-1} 0,3 cm^{-1} , die Streustrahlung weniger als 0,1 %.

Um Aussagen über die Ursache der Unterschiede zwischen den Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate und dem Spektrum der Muttersubstanz $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ machen zu können, war es zunächst einmal notwendig, das Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ zu deuten.

Ursache der Absorptionen des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates sind

- a. Schwingungen der OH-Gruppe
- b. Schwingungen des CHCl_2 -COO-Restes
- c. Schwingungen der Al-O-Gruppe

Da die Symmetrie des Moleküls unbekannt ist, lassen sich Zuordnungen der beobachteten Absorptionen zu bestimmten Molekülschwingungen nur durch Vergleich mit den IR-Spektren solcher Moleküle treffen, deren Bausteine zumindest teilweise ein ähnliches Absorptionsverhalten erwarten lassen.

Geeignete Vergleichsmoleküle sind:

deuterierte Analoga des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$
 Dichloressigsäure und ihre Alkalisalze
 Aluminiumhydroxid-disalze anderer Fettsäuren
 Aluminiumhydroxide.

Beim Vergleichen der Spektren des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ und seinem deuterierten Analogon $\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$ wird erwartet, daß im Spektrum der deuterierten Verbindung die Banden der X-H-Schwingungen ($X = \text{C}, \text{O}$) durch die Banden der X-D-Schwingungen ersetzt sind. Da die Frequenz eines harmonischen Oszillators, wofür die XH- und XD-Gruppen in grober Näherung angesehen werden können, proportional $\sqrt{\frac{1}{A}}$ ist, muß die X-D-Schwingung mit kleinerer Frequenz, bzw. größerer Wellenlänge, erfolgen als die X-H-Schwingung. Bei der Deuterierung einer X-H-Gruppe wird also die X-H-Bande um den Verschiebungsfaktor (Frequenzverhältnis)

$$F = \frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{A_D}{A_H}} = \sqrt{2} = 1,41 \quad \begin{array}{l} \nu: \text{Wellenzahl} \\ A: \text{Atomgewicht} \end{array}$$

zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Da die Bedingungen der harmonischen Oszillation für X-H unvollständiger erfüllt ist als für X-D, werden für den Verschiebungsfaktor meist Werte $< 1,41$ (zwischen 1,2 und 1,4) beobachtet. Wird also eine Bande des Spektrums nach Deuterierung der Verbindung um einen Faktor dieser Größe zu kleineren Wellenzahlen verschoben gefunden, so kann die fragliche Bande einer X-H-Schwingung zugeordnet werden.

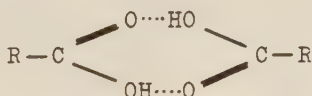
Anhand solcher Bandenverschiebungen durch Deuterierung lassen sich also CH- und OH-Banden orten. Weitere Anhaltspunkte für die Lage der CH-Banden sowie der C-Cl-Banden liefert der Vergleich mit den Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze. Somit wird im ersten Teil das Spek-

trum der Dichloressigsäure und daran anschließend das Spektrum des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates gedeutet. Zuletzt werden die Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate diskutiert.

1. Die Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze

Durch Deuterierung der Dichloressigsäure lassen sich Aussagen über die Lage der CH-, OH- und C-O-Banden gewinnen; bei Salzbildung müssen die Banden der COOH-Gruppe durch Banden der COO^- -Gruppe ersetzt werden. Banden, deren Lage durch diese beiden Operationen nicht verändert wird, sind auf C-C- und C-Cl-Schwingungen zurückzuführen.

Die Säuren werden im flüssigen Zustand, in dem sie als ringförmige Dimere



vorliegen,²¹⁾ als Kapillarschicht vermessen, die Salze als KBr-Presslinge (vgl. Abb. 2). In Tabelle 7 sind die Frequenzen der Hauptbanden und ihre Zuordnung verzeichnet. Die auf die CHCl_2 -Gruppe zurückgeführten Frequenzen sind besonders gekennzeichnet. Die Salze wurden durch Neutralisation der jeweiligen Säure mit dem entsprechenden Alkalicarbonat und Kristallisation im Vakuumexsikkator über CaCl_2 dargestellt.

CH- und OH-Valenzschwingungen

Im Spektrum der Dichloressigsäure erstreckt sich die Hauptbande im Frequenzbereich der CH- und OH-Valenzschwingungen ($3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) über fast 200 cm^{-1} ; von ihren beiden Maxima

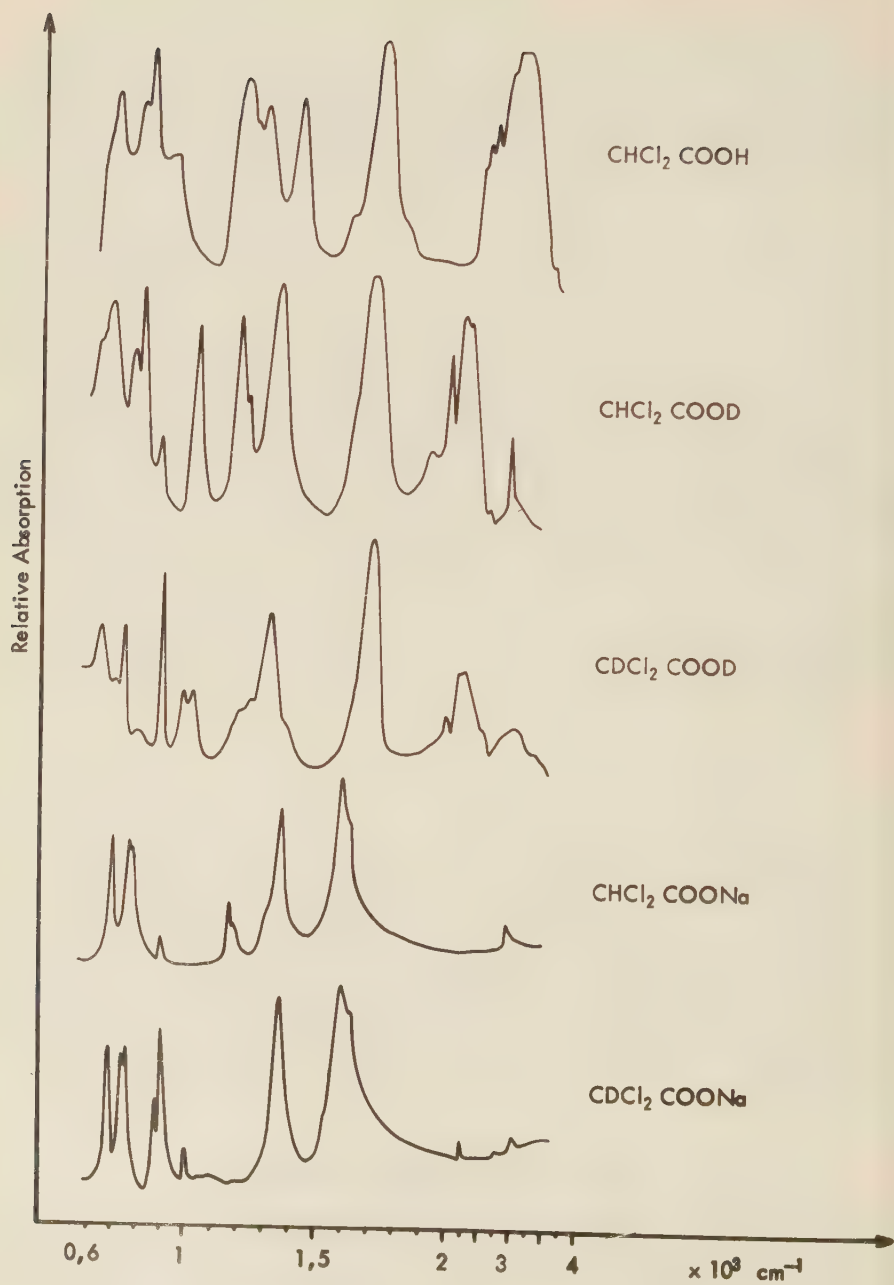


Abb. 2

(3158 und 3028 cm^{-1}) wird eines der OH- und das andere der CH-Valenzschwingung zugeschrieben. Die Zuordnung ergibt sich durch Vergleich mit den deuterierten Säuren und den deuterierten und nicht deuterierten Alkalisalzen:

1. Das Spektrum der CHCl_2COOD zeigt oberhalb 3000 cm^{-1} nur eine schmale scharfe Bande bei 3015 cm^{-1} , hat dagegen bei kleinerer Wellenzahl eine breite, diffuse Bande mit einem Maximum bei 2308 cm^{-1} , die der breiten Bande der CHCl_2COOH ähnelt. Der Verschiebungsfaktor beträgt

$$F = \frac{3158}{2308} = 1,37.$$

Somit ergeben sich als Frequenzen für ν_{OH} 3158, ν_{OD} 2308 und ν_{CH} 3028 cm^{-1} .

2. Im Spektrum der CDCl_2COOD ist die Bande mit den Maxima bei 3158 und 3028 cm^{-1} fast vollständig verschwunden, an ihrer Stelle erscheint eine breite Bande im Bereich um 2300 cm^{-1} mit Maxima bei 2365 und 2268 cm^{-1} . Die Verschiebungsfaktoren haben folgende Werte:

$$F = \frac{3158}{2365} = 1,33 \quad F = \frac{3028}{2268} = 1,34$$

Daher wird die Bande mit den Maxima bei 3158 und 3028 cm^{-1} eindeutig durch die X-H-, die Bande mit den Maxima bei 2365 und 2268 cm^{-1} durch die X-D-Valenzschwingungen (X = O, C) hervorgerufen. Der gegenüber CHCl_2COOH / CHCl_2COOD etwas niedrigere Verschiebungsfaktor der höherfrequenten Schwingung weist auf eine gegenseitige Beeinflussung der OD- und CD-Schwingung hin.

3. Bei Salzbildung verschwinden sämtliche Banden der OH- und OD-Valenzschwingung. So ist in den Spektren der Alkalidichloracetate nur noch eine Bande bei 3000 cm^{-1} ,

in den Spektren der Alkalideuterodichloracetate nur eine Bande bei 2240 cm^{-1} vorhanden. Das Frequenzverhältnis beträgt

$$F = \frac{3000}{2240} = 1,34$$

Die Bande bei 3000 cm^{-1} ist also der CH- und die Bande bei 2240 cm^{-1} der CD-Valenzschwingung zuzuordnen.

Aus diesen Gründen wird im Spektrum der Dichloressigsäure das Maximum bei 3158 cm^{-1} der OH-Valenzschwingung und das Maximum bei 3028 cm^{-1} der CH-Valenzschwingung zugeordnet.

Die Satellitenbanden, die an den Flanken der ν_{OH} - (bzw. ν_{OD} -) Bande im Spektrum der Dichloressigsäure (bzw. CXCl_2COOD , $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) beobachtet werden, lassen sich als Kombinationsbanden von Deformationsschwingungen der OH- (bzw. OD-) und CH- (bzw. CD-) Gruppen mit Valenzschwingungen der C-O- und C=O-Gruppen deuten, deren Intensität durch FERMI-Resonanz mit der OH- (bzw. OD-) Valenzschwingung gesteigert wird.²²⁾ Daß diese Absorptionen ursächlich mit der COOH-Gruppe zusammenhängen, wird auch dadurch bewiesen, daß sie bei Salz- bildung aus den Spektren verschwinden.

Die C=O- Valenzschwingung

Im allgemeinen ergibt sich die C=O- Valenzschwingung dimerer Carbonsäuren als sehr intensive Bande im Bereich um 1700 cm^{-1} zu erkennen.²³⁾ Demnach ist im Spektrum der CHCl_2COOH die Bande bei 1741 cm^{-1} als intensivste Bande dieses Bereiches der C=O- Valenzschwingung zuzuordnen. Diese Zuordnung wird dadurch bestätigt, daß diese Bande

1. bei Deuterierung der Säure ihre Lage beibehält.
2. bei Salzbildung verschwindet und in den Spektren der Alkalidichloracetate durch zwei neue Banden (1633 und

1390 cm^{-1}) ersetzt wird, von denen die intensivere im allgemeinen mit der antisymmetrischen, die andere mit der symmetrischen Valenzschwingung des Carboxylations COO^- in Zusammenhang gebracht wird.

Im Vergleich zur flüssigen (dimeren) Essigsäure, deren C=O- Valenzschwingung eine Bande bei 1710 cm^{-1} verursacht,²⁴⁾ liegt die Frequenz der dimeren Dichloressigsäure recht hoch. Die Frequenzerhöhung wird auf den Einfluß der $\alpha\text{-Cl}$ -Atome zurückgeführt, von denen jedes die Frequenz dieser Schwingung um etwa 20 cm^{-1} erhöht.²⁶⁾

Die C-O- Valenzschwingung und die O-H- Deformations-
schwingung (in plane)

Von den Banden bei 1420, 1280 und 1199 cm^{-1} im Spektrum der Dichloressigsäure müssen nach HADZI²¹⁾ zwei einer OH- Deformationsschwingung (in plane), die mit einer C-O- Valenzschwingung gekoppelt ist, zugeordnet werden. Nach HADZI²¹⁾ wird die Identifizierung mit Hilfe der deuterierten Säuren möglich:

Bei Substitution der OH- durch die OD-Gruppe wird die reine, ungekoppelte C-O- Valenzschwingung sichtbar: Da die Deformationsschwingung der OD-Gruppe mit viel kleineren Frequenzen erfolgt als die C-O- Valenzschwingung, sind in der deuterierten Säure beide Bewegungen nicht mehr miteinander gekoppelt. Im Spektrum der CHCl_2COOD fehlen also die beiden Banden der gekoppelten δ_{OH} - und $\nu_{\text{C-O}}$ - Schwingung; an ihrer Stelle müssen zwei neue Banden erscheinen, von denen eine als entkoppelte $\nu_{\text{C-O}}$ - Bande etwa die Mitte zwischen den beiden verschwundenen Banden einnimmt, während die zweite als ebenfalls ungekoppelte δ_{OD} (in plane) - Bande bei wesentlich kleineren Wellenzahlen zu erwarten ist. Diese Forderungen treffen auf die Banden bei 1420 und 1280 cm^{-1} im Spektrum der CHCl_2COOH zu, die im Spektrum der CHCl_2COOD

(CDCl_2COOD) durch eine Bande bei 1371 (1352) cm^{-1} und eine zweite Bande bei 1044 (1051/1013) cm^{-1} ersetzt sind. Es ergibt sich also folgende Zuordnung:

	CHCl_2COOH	CHCl_2COOD	CDCl_2COOD
$\nu \text{ C-O} + \delta \text{ OH}$	1420 cm^{-1}	-	-
$\nu \text{ C-O}$	-	1371 cm^{-1}	1352 cm^{-1}
$\nu \text{ C-O} + \delta \text{ OH}$	1280 cm^{-1}	-	-
$\delta \text{ OD}$	-	1044 cm^{-1}	1051 1013 cm^{-1}

Der Grund für die Aufspaltung der OD-Deformationsschwingung der CDCl_2COOD ist nicht bekannt, eventuell läßt sie sich durch Annahme von Rotationsisomeren erklären.- Alle hier erwähnten Banden verschwinden bei Salzbildung, wodurch obige Zuordnungen eine weitere Bestätigung finden.

Die CH-Deformationsschwingung

Die dritte Bande (1199 cm^{-1}) im Bereich zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} wird aufgrund folgender Beobachtungen einer CH-Deformationsschwingung zugeordnet:

1. Wird in der CHCl_2COOH lediglich die OH-Gruppe deuteriert, verändert die fragliche Bande ihre Lage erwartungsgemäß nicht. Ebenso wird ihre Lage durch Salzbildung nicht beeinflusst.
2. Sie fehlt im Spektrum der CDCl_2COOD und ist durch eine neue Bande bei 926 cm^{-1} ersetzt. Das Frequenzverhältnis beträgt 1,30. Somit ist die Bande bei 926 cm^{-1} als CD-Deformationsschwingung anzusehen.
3. Die Bande bei 1200 cm^{-1} in den Spektren der Alkalidichloracetate wird in den Spektren der deuterierten Alkalidichloracetate durch eine Bande bei 910 cm^{-1} ersetzt. Das Frequenzverhältnis beträgt 1,32.

Die OH-Deformationsschwingung (out-of-plane)
und die C-C-Valenzschwingung

An dem breiten, flachen Absorptionsmaximum der Bande bei 907 cm^{-1} (Mittelwert; Grenzwerte: 925 und 894 cm^{-1}) im Spektrum der CHCl_2COOH dürften zwei Schwingungen beteiligt sein: die C-C-Valenzschwingung und eine OH-Deformationsschwingung (out-of-plane).²¹⁾ Wird nämlich das OH durch OD ersetzt, so tritt an die Stelle der breiten, wenig ausgeprägten eine scharfe, wohldefinierte Bande bei 893 cm^{-1} , während sich die Deformationsschwingung der OD-Gruppe in einer Bande bei 696 cm^{-1} , deren Intensität im Vergleich zu der nicht deuterierten Säure CHCl_2COOH ganz erheblich zugenommen hat, zu erkennen gibt. Der Verschiebungsfaktor hat den Wert

$$F = \frac{925}{696} = 1,33$$

Die Absorption bei 894 cm^{-1} wird einer C-C-Valenzschwingung zugeordnet. Eine solche Interpretation deckt sich mit den Vorschlägen verschiedener Autoren für die Frequenzen der C-C-Valenzschwingungen von Essigsäure,²⁴⁾ Alkali²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾ Erdalkaliacetaten²⁸⁾ und Acetaten zweiwertiger Metalle.²⁸⁾ Wie vergleichende Untersuchungen an deuterierten und nicht deuterierten Essigsäuren zeigten,²⁴⁾ verlagert sich die Frequenz der C-C-Valenzschwingung bei Deuterierung um geringe Beträge zu niedrigeren Frequenzen. Dies läßt sich auch bei der Dichloressigsäure und ihren Alkalisalzen beobachten, wie Tabelle 7 zeigt.

Die C-Cl-Valenzschwingungen

Die Spektren aller Dichloressigsäuren und ihrer Alkalisalze zeigen bei etwa 800 und 700 cm^{-1} je eine Bande, als deren Ursache die antisymmetrische und die symmetrische C-Cl-Valenzschwingung angesehen wird. Denn zum einen sind in

diesem Spektralbereich Frequenzen von Schwingungen anderer Molekülbausteine nicht zu erwarten, zum anderen werden diese Banden weder durch Deuterierung noch durch Salzbildung wesentlich beeinflusst. Im Falle der CHCl_2COOH hat die Bande der niedrigeren Wellenlänge kleinere Intensität und wird bei den deuterierten Säuren CHCl_2COOD und CDCl_2COOD durch die zur OD-Deformationsschwingung (out-of-plane) gehörende Absorption überlagert. Bei den Salzen haben beide Banden etwa gleiche Intensität. Mit Ausnahme des CHCl_2COOK wird die Bande mit der höheren Wellenzahl stets von einer zweiten Bande begleitet, die nur bei den Säuren wesentlich schwächer ist. Die Frequenzen der C-Cl-Valenzschwingungen werden bei Deuterierung um unwesentliche Beträge zu kleineren Werten hin verschoben. Die einzelnen Frequenzen sind in Tabelle 7 niedergelegt.

Zuordnungstafel: Dichloressigsäure und ihre Alkalisalze
Bandenlage in cm^{-1}

Die von $\text{CHCl}_2\text{-C}$ verursachten Banden sind durch . markiert.

SCHWINGUNGSART		SÄURE			SÄURE			SALZE		
Säure	Salz	$\text{CHCl}_2\text{-COOH}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOD}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOD}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOH}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOD}$	$\text{CHCl}_2\text{-COONa}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOK}$	$\text{CHCl}_2\text{-COONa}$	$\text{CHCl}_2\text{-COOK}$
ν OH	—	3158 ss	—	—	—	—	—	—	—	—
ν CH	ν CH	3028 ss	3015 w	—	3015 w	—	2998 w	3003 m	—	—
Kombinations- banden	—	2928 s	2400 s	2658 s	2400 s	2658 s	—	—	—	—
		2703 m	2100 s	2105 s	2100 s	2105 s	—	—	—	—
		2598 m	1965 w	2075 w	1965 w	2075 w	—	—	—	—
		2502 s	—	—	—	—	—	—	—	—
ν OD	—	—	2308 ss	2365 ss	2308 ss	2365 ss	—	—	—	—
ν CD	ν CD	—	—	2268 ss	—	2268 ss	—	—	2240 vw	2240 vw
ν C=O	—	1741 ss	1741 ss	1744 ss	1741 ss	1744 ss	—	—	—	—
—	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	—	—	—	—	—	1636 ss	1630 ss	1634 ss	1628 ss
gekoppelt $\nu \text{C-O} \cdot 60\text{H}$	—	1420 s	—	—	—	—	1400 s	1380 s	1394 s	1368 s
—	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ν C-O	—	—	1371 s	1352 s	—	—	—	—	—	—
gekoppelt $\nu \text{C-O} \cdot 60\text{H}$	—	1280 s	—	—	—	—	—	—	—	—
δ CH	δ CH	1199 s	1216 s	—	1216 s	—	1203 m	1200 m	—	—
δ OD	—	—	1044 s	1051 m	—	1051 m	—	—	—	—
δ CD	δ CD	—	—	1013	1044 s	1013	—	—	—	—
γ OH	—	—	—	926 s	—	926 s	—	—	918 m	905 m
—	—	(925)	—	—	—	—	—	—	—	—
ν C-C	ν C-C	(894)	897 m	835 w	893 w	835 w	933 w	922 w	896 w	890 w
ν C-Cl	ν C-Cl	820 s	820 s	777 s	820 s	777 s	805 s	810 s	780 s	777 s
—	—	785 s	785 s	740 m	785 s	740 m	817 s	761	761	769 m
ν C-Cl	ν C-Cl	685 m	685 m	696 s	685 m	696 s	740 s	734 s	710 m	707 m
γ OD	—	—	—	696 s	—	—	—	—	—	—

ss : sehr stark
s : stark

m : Mittel
w : schwach

vw : sehr schwach
s : Schulter

2. Das Spektrum des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates

(vgl. hierzu Abb. 3 und Tabelle 2)

a. Schwingungen der OH-Gruppe

Die OH-Valenzschwingung

Im Frequenzbereich der OH-Valenzschwingung liegt die intensivste Bande im Spektrum des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates bei 3660 cm^{-1} . Diese Bande ist in den Spektren der Aluminiumdeuteroxid-bis-dichloracetate $\text{Al}(\text{CXCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$, $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ viel weniger intensiv; diese weisen dafür aber eine neue Bande bei 2700 cm^{-1} auf. Das Frequenzverhältnis hat mit 1,36 den Wert, der für die Verschiebung einer Bande bei Deuterierung der verursachenden Gruppe X-H zu erwarten ist. Die Absorption bei 3660 cm^{-1} kann also der Valenzschwingung einer OH-Gruppe und dementsprechend diejenige bei 2700 cm^{-1} einer OD-Gruppe zugeschrieben werden. Die Schärfe der Bande und ihre hohe Wellenzahl sagen aus, daß die hervorrufoende OH-Gruppe nicht über Wasserstoffbrücken gebunden, also eine freie OH-Gruppe ist.²⁹⁾ Eine nach Form und Lage vergleichbare Bande, als deren Ursache übereinstimmend die Valenzschwingung einer freien OH-Gruppe angesehen wird, findet sich auch in den Spektren von Aluminiumhydroxid-disalzen höherer Fettsäuren: für Aluminiumhydroxid-distearat, -dilaurat und andere wird ihre Frequenz mit 3704 cm^{-1} ¹²⁾¹³⁾ angegeben.

Neben der sehr schmalen Bande bei 3660 cm^{-1} findet sich im Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ noch eine breite, schwach ausgeprägte Bande geringerer Intensität, die sich über 300 cm^{-1} erstreckt und ihr Maximum bei etwa 3430 cm^{-1} hat. Diese Bande ist auf die Valenzschwingung einer wasserstoffbrückenbildenden OH-Gruppe zurückzuführen.²⁹⁾ Allerdings geht aus

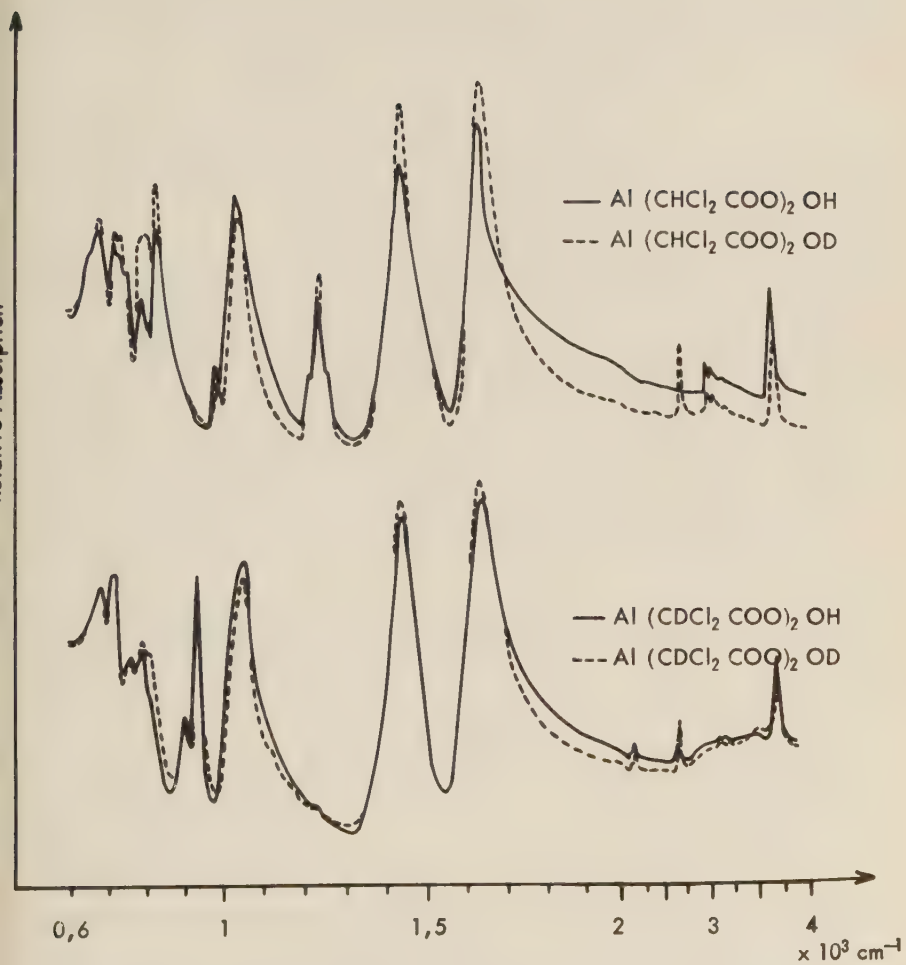


Abb. 3

der Intensitätsverteilung hervor, daß die über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppen in der Minderzahl sein dürften.

Die OH-Deformationsschwingung

Eine OH-Deformationsschwingung wird als Ursache der recht intensiven Absorption bei 1035 cm^{-1} angesehen. Folgende Gründe sind für diese Zuordnung maßgebend:

1. Bei Deuterierung der OH-Gruppe wird die Intensität dieser Bande etwas abgeschwächt, während die Absorption bei 790 cm^{-1} durch eine neue Absorption bei 805 cm^{-1} überlagert wird (Spektren der $\text{Al}(\text{CXCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$, $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) und gleichzeitig erheblich an Intensität gewinnt. Das Frequenzverhältnis ($1035/805 = 1,29$) spricht sehr dafür, daß die Bande bei 1035 cm^{-1} durch eine OH-Schwingung und die Bande bei 805 cm^{-1} durch eine analoge OD-Schwingung bewirkt wird.

Leider gelang es nicht, ein reines Aluminiumdeuteroxid-bis-dichloracetat (ohne OH-Gruppen) herzustellen; die hier als solche bezeichneten Substanzen enthalten immer noch OH-Gruppen, wie die in ihren Spektren zu beobachtende Bande bei 3660 cm^{-1} deutlich zeigt.

2. Alle Spektren von Aluminiumhydroxid-disalzen höherer Fettsäuren weisen in dem fraglichen Spektralbereich eine intensive Bande bei 985 cm^{-1} auf. FRIBERG⁶⁾ deutet diese Bande als OH-Deformationsschwingung, nachdem er festgestellt hatte, daß sich diese Bande im Spektrum des Aluminiumhydroxid-distearates bei Substitution der OH- durch OD-Gruppen mit einem Frequenzverhältnis von 1,29 nach 769 cm^{-1} verschieben läßt. Diese Beobachtung stimmt mit der am $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ gemachten überein.

Nach FRIBERG⁶⁾ enthält diese Bande der OH-Deformationsschwingung auch Anteile einer Al-O-Valenzschwingung.

3. Nach GINSBERG³⁰⁾ ist die OH-Deformationsschwingung der verschiedenen Aluminiumhydroxide in diesem Frequenzen-

bereich zu erwarten:

$\text{Al}(\text{OH})_3$	Bayerit	995 cm^{-1}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hydrargillit	1015 cm^{-1}
AlOOH	Böhmit	1075 cm^{-1}

b. Schwingungen des $\text{CHCl}_2\text{-COO}$ -restes

Die C-H-Schwingungen

Wie aus den Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze hervorgeht (Tab. 7) sind für das Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat eine CH-Valenzschwingung mit einer Frequenz von etwa 3000 cm^{-1} und eine CH-Deformationsschwingung mit einer Frequenz von etwa 1200 cm^{-1} zu erwarten.

Im Erwartungsbereich der CH-Valenzschwingung zeigt das Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ zwei Maxima von geringer Intensität (3030 und 2978 cm^{-1}), die sich bei Deuterierung mit einem Frequenzverhältnis von 1,34 nach 2263 und 2228 cm^{-1} (Spektrum des $\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$) verschieben lassen. Damit sind die beiden Banden auf die CH-Valenzschwingung zurückgeführt. Im Gegensatz zur Dichloressigsäure und ihren Alkalisalzen wird im Aluminiumsalz diese CH-Schwingung als symmetrische (2978 cm^{-1}) und antisymmetrische (3030 cm^{-1}) Form sichtbar. Dies kann auch bei den deuterierten Produkten beobachtet werden.

Im Erwartungsbereich der CH-Deformationsschwingung liegt eine Bande bei 1235 cm^{-1} , die sich bei Deuterierung mit einem Frequenzverhältnis von 1,34 nach 926 cm^{-1} (Spektrum des $\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$) verschieben läßt und somit einer CH-Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Die Frequenz dieser Schwingung liegt etwas höher als nach dem Spektrum der CHCl_2COOH (Tab. 7) erwartet werden sollte, wogegen die Frequenz der CD-Deformationsschwingung (926 cm^{-1}) mit den

bei den deuterierten Dichloressigsäuren und ihren Alkalisalzen beobachteten Werten übereinstimmt.

Die COO-Schwingungen

Die beiden sehr starken Banden mit Maxima bei 1650 und 1446 cm^{-1} müssen den Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe COO^- zugeordnet werden, und zwar wird die intensivere der beiden Absorptionen, die auch gleichzeitig die höhere Frequenz aufweist, (das ist diejenige bei 1650 cm^{-1}) durch die antisymmetrische, die andere durch die symmetrische Schwingung verursacht. Wie zu erwarten, wird die Lage der beiden Banden durch Deuterierung nicht beeinflusst. Die Frequenzen liegen innerhalb des für solche Schwingungen zu erwartenden Bereiches ³¹⁾ und stimmen befriedigend mit den entsprechenden Werten der Alkalidichloracetate überein.

Aus der Tatsache, daß nur eine Frequenz für die antisymmetrische Schwingung beobachtet wird, wird gefolgert, daß alle Carboxylatgruppen im Molekül gleichwertig sind.

Die C-C-Valenzschwingung

Nach Aussage der CHCl_2COOH und ihrer Salze (Tabelle 7) sollte diese Gruppe im Bereich um 900 cm^{-1} absorbieren und die Absorption sollte sich bei Deuterierung um geringe Beträge zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben.

Im Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ liegt im geforderten Bereich nur eine einzige Bande, und zwar bei 980 cm^{-1} . Für die Zuordnung dieser Bande zur C-C-Valenzschwingung spricht einmal, daß sie und die Vergleichsbande im Spektrum der CHCl_2COOH und ihrer Derivate in der Intensität übereinstimmen, zum anderen, daß sie sich bei Deuterierung der CHCl_2 -Gruppe nach 895 cm^{-1} verschiebt, einem Wert, der

auch in den Spektren des $\text{CDCl}_2\text{COO}^-$ für diese Schwingung beobachtet wird. Im übrigen gibt GRIGOR'EV die Frequenz dieser Schwingung für das Aluminiumtriacetat³²⁾ und die Berylliumacetate $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ebenfalls mit 980 cm^{-1} an.

Die C-Cl-Valenzschwingungen

Nach Aussage der Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze sind infolge dieser Schwingungen zwei Banden mit Wellenzahlen um 800 und 700 cm^{-1} zu erwarten, von denen diejenige mit der höheren Wellenzahl von einer Nebenbande begleitet werden kann. Diese Erwartungen treffen auf die Banden bei 834 cm^{-1} (mit ihrer Nebenbande bei 796 cm^{-1}), bei $729/744 \text{ cm}^{-1}$ und bei 692 cm^{-1} zu, wobei an der Absorption bei $729/744 \text{ cm}^{-1}$ noch eine andere Komponente beteiligt ist, die in Beziehung zu den Alkoholysevorgängen am $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ steht. (vgl. Tabelle 11)

Ein Auswahlkriterium sollte das Verhalten dieser Banden bei Deuterierung der CHCl_2 -Gruppe sein. Wie bei den Alkalidichloracetaten sollten alle Banden der C-Cl-Schwingungen in den deuterierten Analoga um 20 bis 40 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sein, wobei keine Intensitätsänderung eintreten darf. Dies trifft nur auf die Bande bei $729/744 \text{ cm}^{-1}$ zu, die in den deuterierten Analoga bei $712/720 \text{ cm}^{-1}$ erscheint und die damit sicher der niederfrequenten C-Cl-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Bande bei 692 cm^{-1} bleibt lagekonstant; sie kann besser - wie später gezeigt wird - einer Al-O-Schwingung zugeordnet werden.

Gegen die eindeutige Zuordnung der Bande bei 834 cm^{-1} zu der höherfrequenten C-Cl-Valenzschwingung spricht, daß sie bei Deuterierung der CHCl_2 -Gruppe verschwindet und durch

keine Bande vergleichbarer Intensität in den Spektren der deuterierten Produkte ersetzt wird. Allerdings erscheint in den deuterierten Analoga $\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OX}$, ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) eine neue Absorption bei 759 cm^{-1} , die etwas schwächer ist als diejenige bei 796 cm^{-1} . Zur Erklärung gibt es drei Möglichkeiten, von denen der ersten Möglichkeit der Vorzug gegeben wird:

1. Das zur höherfrequenten C-Cl-Schwingung gehörende Bandensystem $834/796 \text{ cm}^{-1}$ (Spektren der $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OX}$, $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) wird bei Deuterierung nach $790/759 \text{ cm}^{-1}$ (Spektrum der $\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OX}$, $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) verschoben, wobei aus unbekannter Ursache eine Intensitätsminderung der Bande mit der höheren Wellenzahl eintritt. Für diese Annahme spricht, daß die bei der Verschiebung beobachteten Frequenzdifferenzen mit den an den Alkalidichloracetaten beobachteten Werten übereinstimmen.
2. An der Bande bei 834 cm^{-1} ist neben der C-Cl- auch eine C-H-Schwingung beteiligt, weshalb diese Bande bei Deuterierung zu sehr viel kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Dagegen spricht, daß eine solche CHCl -Bande in den Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze nicht beobachtet wird, und ferner, daß es für die Bande bei 759 cm^{-1} keine Erklärung gibt.
3. Die Absorption bei 796 cm^{-1} , die ja in den Spektren aller Aluminiumdichloracetate ($\text{Al}(\text{CXCl}_2\text{COO})_2\text{OX}$, $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) beobachtet wird, hängt nicht mit der C-Cl-Schwingung zusammen. Die Bande bei 834 cm^{-1} wird bei Deuterierung nach 759 cm^{-1} verschoben. Dagegen spricht einmal die große Frequenzdifferenz und zum anderen die starke Intensitätsminderung bei der Verschiebung.

c. Schwingungen der Al-O-Gruppe

Eine Al-O-Valenzschwingung wird als Ursache der intensiven Bande bei 692 cm^{-1} angenommen. Maßgebend für diese Deutung sind folgende Gründe:

1. Diese Bande wird weder durch Deuterierung noch durch Alkoxylierung beeinflusst.
2. Eine C-Cl-Schwingung als mögliche Ursache wird deswegen ausgeschlossen, weil solche Schwingungen in den Alkalidichloracetaten mit Frequenzen oberhalb 700 cm^{-1} erfolgen, und weil zwei Absorptionen des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ oberhalb 700 cm^{-1} besser mit den C-Cl-Absorptionen der Alkalidichloracetate übereinstimmen.
3. Eine COO^- -Deformationsschwingung als mögliche Ursache scheidet aus; denn ein Vergleich mit den Alkali²⁶⁾²⁸⁾ und Aluminiumacetaten³²⁾ zeigt, daß eine solche Schwingung mit kleinerer und für das Alkali- und das Aluminiumsalz annähernd gleicher Frequenz (650 cm^{-1}) erfolgt. Da die Alkalidichloracetate zwischen 600 und 700 cm^{-1} nicht absorbieren, ist es unwahrscheinlich und den Beobachtungen an den Acetaten widersprechend, die fragliche Bande bei 690 cm^{-1} einer COO^- -Deformationsschwingung zuzuschreiben.
4. Die Spektren von Aluminiummethoxid, β -Aluminiumäthoxid³³⁾³⁴⁾ und verschiedener Aluminiumalkoxidacetate der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_{1,5}(\text{OR})_{1,5}$ ³³⁾ zeigen in dem fraglichen Bereich eine intensive Bande (690 – 700 cm^{-1}), die der Al-O-Valenzschwingung zugeordnet wurde.³³⁾³⁴⁾
5. Spinelle, die AlO_6 -Oktaeder als Strukturelement enthalten, absorbieren bei 650 – 680 cm^{-1} . Diese Bande wurde ebenfalls der Al-O-Valenzschwingung zugeschrieben.³⁵⁾

Zuordnungstafel: Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat
Bandenlage in cm^{-1}

$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$	$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$	$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OD}$	$\text{Al}(\text{CDCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$	Zuordnung
3660 s 3430 w	3654 w	3656 w 3440 w	3657 w 3418 w	v OH frei v OH gebunden
3030 w 2976 w	3028 w 2977 w	-	-	v _{as} CH v _s CH
-	2700 w	2700 w 2535 vw	2702 w	v OD frei v OD gebunden
-	-	2265 w 2230 S	2263 w 2228 S	v _{as} CD v _s CD
1650 ss 1446 ss	1634 ss 1446 ss	1642 ss 1442 ss	1642 ss 1443 ss	v _{ab} COO ⁻ v _s COO ⁻
1257 S 1237 m 1215 S	1236 m 1210 S	1235 vw	1234 vw	δ CH
1035 ss	1035 s	1040 s	1029 s	δ OH
-	-	927 m	926 m	δ CH
980 w	980 w	895 w	894 w	v C-C
834 s 814 S	834 s 813 S	790 m	789 m	} v C-Cl + δ CH
-	804 m	608 S	809 S	
796 m	795 S	759 m	758 m	
755 S 744 S 729 s	756 S 744 S 729 s	720 s 712 s	721 s 712 s	} v C-Cl
692 s	691 s	684 s	685 s	v Al-O

ss : sehr stark
s : stark

m : mittel
w : schwach

vw : sehr schwach
s : Schulter

3. Die Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate

Beim Vergleich der Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate (vgl. Abb. 4) mit dem Spektrum ihrer Muttersubstanz $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ fällt auf, daß einige Banden in bezug auf Lage, Intensität und Aussehen in allen Spektren konstant erscheinen, andere dagegen Veränderungen aufweisen. Die unveränderlichen Banden haben sicherlich in beiden Verbindungstypen dieselbe Ursache. Auskunft darüber gibt Tabelle 11, die eine Übersicht über die wichtigsten Maxima des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ und seiner alkoxylierten Derivate, sowie die Zuordnung der Absorptionen der Alkoxiddichloracetate zu bestimmten Molekülschwingungen enthält.

a. Schwingungen der OH-Gruppe

OH-Valenzschwingung

In Analogie zum Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat enthalten die Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate die Bande der Valenzschwingung der freien OH-Gruppe (vgl. Anhang Tabelle 12); allerdings ist die Intensität dieser Bande schon bei den wenig alkoxylierten säurereichen Derivaten wesentlich geringer als bei der Muttersubstanz und nimmt mit sinkendem Säure- und steigendem Alkoxidgehalt noch weiter ab. Außerdem ist sie um einen geringen Betrag zu höheren Frequenzen hin verschoben:

$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$	3660 cm^{-1}
$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_x(\text{O}^{\text{H}})_z(\text{OCH}_3)_y$	3670 cm^{-1}
$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_x(\text{OH})_z(\text{OC}_2\text{H}_5)_y$	3680 cm^{-1}

Daneben weisen nur die ätherunlöslichen Methoxidverbindungen und drei Äthoxidverbindungen eine Schulter bei

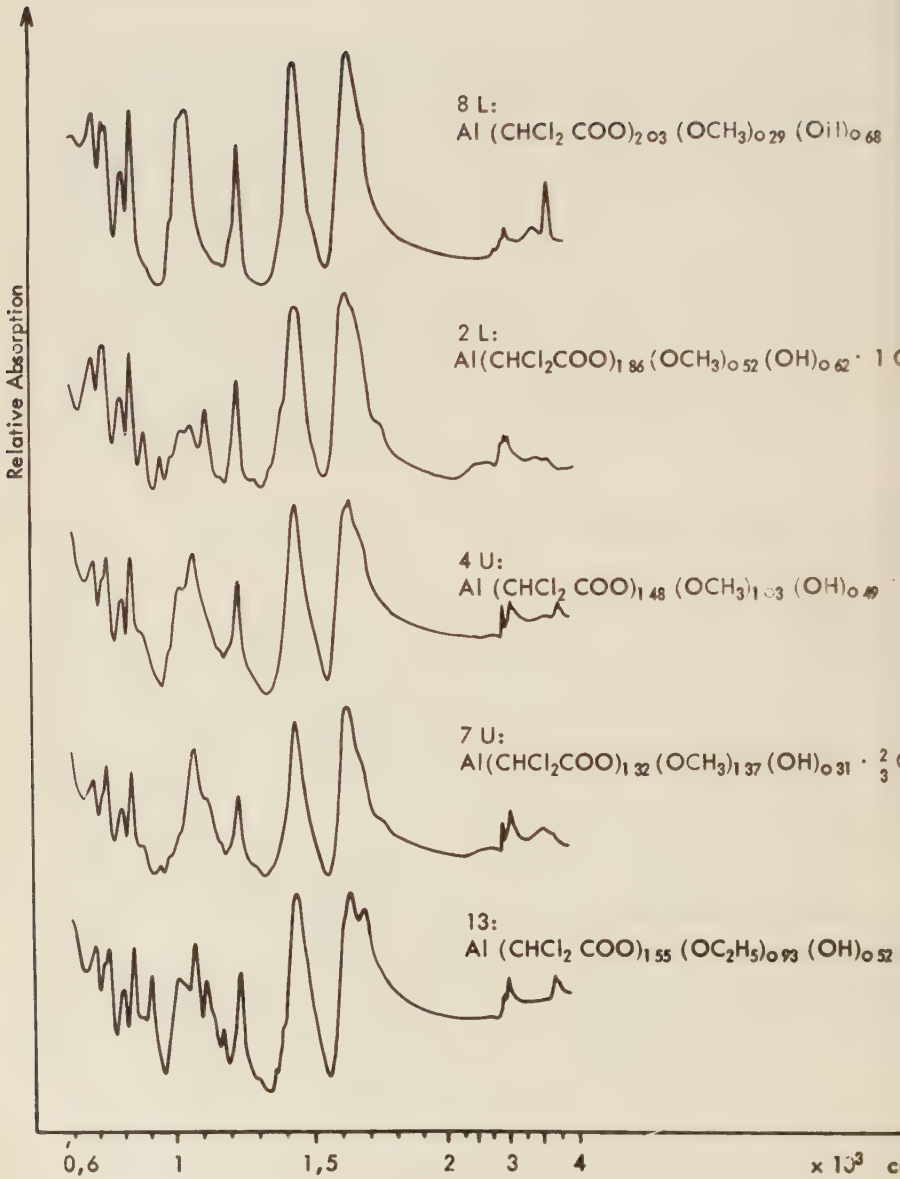


Abb. 4

durchschnittlich 3715 cm^{-1} auf.

In den Spektren all jener Alkoxiddichloracetate, in denen aufgrund ihrer analytisch ermittelten Zusammensetzung ein Gehalt an freiem Alkohol angenommen werden muß, ist die Bande bei 3440 cm^{-1} , die der über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppe entspricht, intensiver als in den Spektren der solvutfreien Derivate. Bei einem Gehalt von mindestens $2/3$ Mol Alkohol überdeckt diese Absorption die Absorption der ungebundenen OH-Gruppe. Der Solvatalkohol ist also über Wasserstoffbrücken an das Molekül gebunden.

OH-Deformationsschwingung

Die Bande der OH-Deformationsschwingung (vgl. Anhang Tab. 13), die im Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat bei 1035 cm^{-1} liegt, ist in den Aluminiumalkoxiddichloracetaten aufgespalten. Das Maximum bei 1035 cm^{-1} selbst läßt sich nur in den säurereichen und alkoxidarmen Derivaten beobachten. Seine Intensität nimmt mit steigendem Alkoxidgehalt der Derivate bis zum Verschwinden ab. Bei den ätherunlöslichen Methoxiddichloracetaten ist es nicht mehr vorhanden. An die Stelle der Absorption bei 1035 cm^{-1} tritt eine neue bei 1010 cm^{-1} in der Reihe der Methoxidderivate und bei 1004 cm^{-1} in der Reihe der Äthoxidderivate. Am Beispiel der Methoxiddichloracetate zeigt sich, daß die Intensität dieser neuen Absorption bei den wenig methoxylierten ätherlöslichen Produkten einen Maximalwert durchläuft und mit steigendem Methoxidgehalt der ätherunlöslichen Derivate bis zum Verschwinden sinkt. Ein Ansteigen der Intensität mit steigendem Alkoxidgehalt der Derivate läßt sich auch in der Reihe der Äthoxidderivate beobachten, jedoch ist dieses Maximum im Vergleich zu den Produkten entsprechenden Methanolysegrades weniger intensiv.

Neben diesen beiden macht sich bei den ätherunlöslichen Methoxiddichloracetaten und bei allen Äthoxidderivaten ein Maximum bei 1062 bzw. 1060 cm^{-1} bemerkbar, das der C-O-Valenzschwingung der Alkoxidgruppen zugeordnet werden kann.

Am hochfrequenten Ast des Bandenzuges läßt sich bei fast allen Methoxiddichloracetaten, für die aufgrund ihrer Zusammensetzung ein Gehalt an freiem Alkohol angenommen werden muß, bei durchschnittlich 1115 cm^{-1} eine Schulter oder kleine Satellitenbande beobachten. Da Methanol und Aluminiummethoxid, das durch partielle Hydrolyse gebildetes freies Methanol enthält, ebenfalls an dieser Stelle absorbieren, wird dieses Maximum als charakteristisch für einen Gehalt an Solvatmethanol angesehen.

b. Schwingungen der COO-Gruppe

Die Bande der SYMMETRISCHEN VALENZSCHWINGUNG (vgl. Anhang Tabelle 14) der Carboxylatgruppe erfährt außer einer geringfügigen Verlagerung zu kleineren Wellenzahlen bei fortschreitend kleinerem Säuregehalt der Aluminiumalkoxiddichloracetate keine Veränderung.

Dagegen spaltet die Bande der ANTISYMMETRISCHEN VALENZSCHWINGUNG (vgl. Anhang Tabelle 14) dieser Gruppe auf: bei den Methoxiddichloracetaten mit einem Verhältnis $\text{Al} : \text{CHCl}_2\text{COO} < 1 : 1,5$ macht sich neben dem Hauptmaximum, dessen Frequenz mit $1640 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ nur geringfügig unterhalb des für $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ gemessenen Wertes liegt, eine langwellige Absorption (1624 cm^{-1}) bemerkbar, die in der Reihe der Äthoxiddichloracetate, wenn überhaupt, nur angedeutet vorhanden ist. Das Nebenmaximum wird zwischen 1660 und 1700 cm^{-1} mit Häufungswerten um 1685 cm^{-1} beob-

achtet. Es ist in den Spektren der Äthoxidverbindungen wesentlich intensiver als in den Spektren der Methoxid-derivate. Beide Nebenmaxima gewinnen mit sinkendem Säuregehalt der Derivate deutlich an Intensität.

In den Alkoxiddichloracetaten werden also statt einer einzigen im $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ drei Frequenzen der antisymmetrischen Carboxylat-Valenzschwingung gefunden. Mithin sind die Säurereste in diesen Verbindungen nicht mehr gleichwertig. Da die Frequenz des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ mit der mittleren der drei Frequenzen seiner Alkoxidderivate übereinstimmt, gleicht die Bindungsart eines Teiles der Säuregruppen in den Alkoxidverbindungen derjenigen im $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$. Für die restlichen Säuregruppen der Alkoxiddichloracetate gibt es, wie aus der Beobachtung von zwei zusätzlichen Frequenzen folgt, zwei verschiedenartige Bindungsmöglichkeiten. Die eine Art der Carboxylatgruppen ist charakteristisch für die hochmethoxylierten säurearmen Methoxidderivate und ruft die niederfrequente Schwingung (1624 cm^{-1}) hervor. Die andere macht sich bei den Äthoxidderivaten stärker bemerkbar als bei den Methoxidderivaten und verursacht die hochfrequente Absorption (1685 cm^{-1}).

Neben den genannten zeigen die Spektren derjenigen Methoxiddichloracetate, die mindestens $2/3$ Mol freies Methanol enthalten, noch eine Absorption bei 1763 cm^{-1} . In diesen Fällen ist auch die Absorption bei 3440 cm^{-1} , der die über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppen zugrundeliegen, besonders intensiv. Daher kann als Ursache für das Maximum bei 1763 cm^{-1} die antisymmetrische Valenzschwingung der über Wasserstoffbrücken mit OH-Gruppen verbundenen Carboxylatgruppen angesehen werden.⁶⁾³⁶⁾

c. Absorptionen der Alkoxygruppen und des freien Alkohols

Valenzschwingungen

Im Bereich der CH-Valenzschwingungen (vgl. Anhang Tab. 15) lassen sich die Alkoxygruppen durch zwei Maxima zusätzlich zu denjenigen der CHCl_2 -Gruppe erkennen. In ihrer Lage gleichen sie den Banden der antisymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingung in den Spektren entsprechender Alkohole und Aluminiumalkoxide:

Aluminiummethoxiddichloracetate	2860 cm^{-1}	2935 cm^{-1}
$\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$	2845	2960
CH_3OH 37)	2840	2950
Aluminiumäthoxiddichloracetate	2915	2945
$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2860	2940 2980
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 38)	2880	2970

Deformationsschwingungen

Aluminiummethoxiddichloracetate

In den Spektren verschiedener Metallmethoxide liegen im Bereich um 1050 cm^{-1} ein bis zwei intensive Absorptionen, die der C-O-Valenzschwingung der Methoxylgruppe zugeordnet werden. Daneben wird eine Bande wechselnder Intensität bei 1170 cm^{-1} beobachtet, als deren Ursache eine Deformationsschwingung des Methylrestes diskutiert wird.³⁸⁾³⁹⁾ Aus Tabelle 9 geht hervor, daß ein bis zwei Banden im Bereich um 1050 cm^{-1} und eine Bande bei etwa 1170 cm^{-1} charakteristisch für Methoxylgruppen sind. Die Anwesenheit von Methoxylgruppen in den Aluminiummethoxiddichloracetaten wird dadurch bewiesen, daß die Spektren dieser Verbindungen (s. Anh. Tab. 13, 16

	ν C-O [cm^{-1}]	δ CH ₃ [cm^{-1}]
ROH 37)	1031s 1114m	
NaOR 39)	1068s 1088S -	1149ss
(Ca,Sr,Ba)(OR) ₂ 40)	1075ss -	-
Mg(OR) ₂ 40)	1050ss 1101ss -	1170S
Mg(OR) ₂ .ROH 40)	1033ss 1068ss 1109s	-
RSn(OR) ₃ 42)	1022ss 1073ss -	1169w
Pb(OR) ₂ 40)	1031s 1050s -	1145 1165 ^s
Al(OR) ₃	? 1075ss -	1190m
Al(OR) ₃ partiell hydrolysiert 41)	1042S 1070ss 1101S	1191w
Al(CH ₃ COO) _{1,5} (OR) _{1,5} ³³⁾	1029S 1068s -	1167w
Be(CH ₃ COO) _{1,0} (OR) _{1,0} ³³⁾	1045S 1073s -	1202m
Al(CHCl ₂ COO) _x (OR) _y (OH) _z	1062s -	1175S
Al(CHCl ₂ COO) _x (OR) _y (OH) _z . f ROH	1062s 1115S	1175S

ss : sehr stark
s : stark

m : mittel
w : schwach

S : Schulter

R = OCH₃

die beiden für Methoxylgruppen charakteristischen Absorptionen (1062 und 1175 cm^{-1}) enthalten (vgl. Tabelle 9). Allerdings werden diese beiden Absorptionen erst dann deutlich erkennbar, wenn der Methoxylgehalt einen gewissen Mindestwert überschritten hat. Es gibt aber auch in den Spektren der wenig methoxylierten Derivate ein Zeichen für das Vorhandensein der Methoxylgruppen: die Abschwächung der Absorption bei 1035 cm^{-1} zugunsten einer neuen bei 1012 cm^{-1} , die bei den etwas höher methoxylierten Produkten zum Verschwinden des Peaks bei 1035 cm^{-1} führt.

Solvatmethanol

Ein Gehalt von freiem Methanol in den Methoxiddichloracetaten macht sich in den Spektren durch Banden oder Schultern bei 942 und 1115 cm^{-1} bemerkbar. Beträgt der Gehalt an Methanol mindestens $2/3$ Mol (Substanzen 7L, 5L, 2L, 7U), so sind darüberhinaus noch schwache Absorptionen bei 1300 , 1350 und 1763 cm^{-1} zu erkennen.

Wie Tabelle 9 zeigt, ist eine Absorption bei 1110 cm^{-1} auch in den Spektren von Magnesium- und Aluminiummethoxid dann zu finden, wenn diese Alkoxide freies Methanol enthalten. Gleichzeitig ist in den beiden Spektren die Absorption bei 1170 cm^{-1} schwächer oder nicht vorhanden. Da Methanol selbst bei 1120 cm^{-1} absorbiert, kann die Absorption bei 1110 cm^{-1} als charakteristisch für einen Gehalt an Solvatmethanol angesehen werden.

Aluminiumäthoxiddichloracetate

In den Spektren der Äthoxide und Äthoxidacetate von Aluminium und Beryllium wurden folgende Maxima den C-O- und C-C-Valenzschwingungen der Äthoxylgruppe zugeordnet:

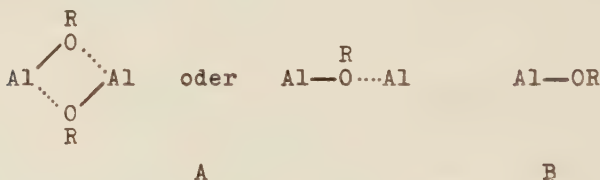
	$\nu_{C-C} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu_{C-O} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
Be(OR)_2 33)	921s	1075s 1124ss 1176w
$\beta\text{-Al(OR)}_3$ 34) 33)	895s 930 893s 929m	1053ss 1079m 1098m 1176s 1050ss 1076s 1097s 1169ss
$\alpha\text{-Al(OR)}_3$ 33)	908s	1073s 1111s 1163m
$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_{1.0}(\text{OR})_{1.0}$ 33)	906s	1063s 1103s 1171m
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_{1.5}(\text{OR})_{1.5}$ 33)	894s	1061s 1109s 1170m
$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_x(\text{OR})_y(\text{OH})_z$	9C2m	1060s 1106m 1173w

ss : sehr stark
s : stark
m : mittel
w : schwach
S : Schalter
R = OC_2H_5

T a b e l l e 10

Wie Tabelle 10 zeigt, lassen sich die für die Äthoxylgruppe charakteristischen Absorptionen auch in den Spektren der Aluminiumäthoxiddichloracetate auffinden, fehlen aber im Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$.

Die an den Äthoxiddichloracetaten beobachteten Schwingungsfrequenzen der Äthoxylgruppen ähneln nach Zahl und Lage weit eher dem α - als dem β - $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Die Äthoxylgruppen des instabilen α -Aluminiumäthoxids, das durch Tempern der β -Form entsteht³³⁾, verursachen eine kleinere Zahl an Absorptionsmaxima als diejenigen der β -Form. Daraus wurde gefolgert, daß die α -Form im Gegensatz zur β -Form nur gleichartig gebundene Äthoxidgruppen enthält.³³⁾ Als Strukturelemente der β -Form kommen brückenbildende (A) und endständige (B) Äthoxylgruppen in Frage,³³⁾³⁴⁾ während für das α -Äthoxid nur brückenbildende Äthoxylgruppen diskutiert werden.³³⁾



Wenn also die Schwingungsfrequenzen der Äthoxylgruppen in den Äthoxiddichloracetaten mehr dem α - als dem β -Aluminiumäthoxid gleichen, so sollten sie in dem Dichloracetat ebenso wie im α -Äthoxid gleichartige Brücken zwischen den Al-Atomen bilden.

Zuordnungstafel: Aluminiumalkoxiddichloracetate
Bandenlage in cm^{-1}

Die veränderlichen Banden sind durch . markiert.

Methoxid- dichloracetate	Äthoxid- dichloracetate	$\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$	Zuordnung
● 3715 s ● 3670 w ● 3440 w	● 3715 s ● 3680 w ● 3440 w	- 3660 m 3430 w	v OH frei v OH gebunden
3025 } 2975 } w ● 2935 } ● 2860 }	2995 } ● 2945 } w ● 2915 }	3030 w 2978 w - -	v CH Säure v CH Alkoxy1
● 1763 ● 1685 } ● 1640 } ss ● 1624 }	- ● 1685 } ● 1640 } ss ● ? }	- - 1650 ss -	v _{as} $\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ v _{as} COO^-
1441 ss ● 1350 s ● 1300 s	1441 ss ● 1370 s ● 1307 s	1446 ss - -	v _s COO^-
- 1235 m ● 1200 s	- 1235 m -	1257 s 1237 m 1210 s	δ CH Säure
● 1175 s	● 1173 w	-	v oder δ Alkoxy1
● 1110 s -	- ● 1106 m	- -	v C-O Methanol v C-O Äthoxy1
● 1062 } ● 1032 } s ● 1010 } 980 s	● 1060 } ● 1033 } s ● 1004 } ?	- 1035 ss - 980 w	v C-O Alkoxy1 δ OH ? C-C Säure
● 942 w -	- ● 902 m	- -	o Methanol v C-C Äthoxy1
● 880 s	● 880 w	-	?
834 s - 798 m	836 s - 796 m	834 s 814 s 796 m	v C-Cl
● 740 } ● 727 } s	● 740 } ● 726 } s	755 s 744 s 729 s	v C-Cl
690 s	691 s	692 s	v Al-O

ss : sehr stark
s : stark

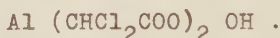
m : mittel
w : schwach

vw : sehr schwach
S : Schulter

V. Diskussion der Ergebnisse

=====

Die Zusammensetzung der aus Aluminiumäthoxid durch Reaktion mit Dichloressigsäure und Wasser im Verhältnis 1 : 2,2-2,4 : 1 im organischen Medium gewonnenen Substanz genügt der Formel



Es handelt sich also um das Monohydroxid-bis-dichloracetat des Aluminiums. Die in verschiedenen Ansätzen dargestellten Präparate dieser Zusammensetzung haben identische Röntgendiffraktogramme und IR-Spektren; sie sind also untereinander identisch. Das Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ bestätigt, daß diese Verbindung als basisches Al-Salz der Dichloressigsäure aufzufassen ist, da es die für Carboxylat- (COO^-) und OH-Gruppen typischen Banden ($\nu_{\text{g}} \text{COO}^-$ 1442 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ 1642 cm^{-1} , νOH 3660 cm^{-1}) enthält, während die für Carboxylgruppen (COOH) typischen Bande ($\nu \text{C=O}$ 1741 cm^{-1}) fehlt.

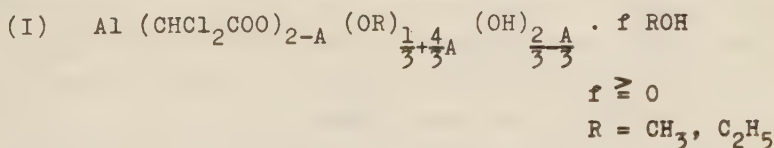
Allerdings dürfte das Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat nicht als ionische Verbindung anzusehen sein. Seine Quellfähigkeit und seine Löslichkeitseigenschaften legen nahe, es den Koordinationspolymeren an die Seite zu stellen. Auch lassen sich die Resultate, die bei der Untersuchung der durch seine Alkoholyse entstandenen Derivate erhalten wurden, nur unter der Annahme verstehen, daß das Aluminium-bis-dichloracetat polymeren Charakter besitzt.

Die Umsetzung von Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat mit Methanol liefert unter milden Reaktionsbedingungen ätherlösliche und ätherunlösliche Produkte, bei energischer Reaktionsdurchführung praktisch nur ätherunlösliche Produkte.

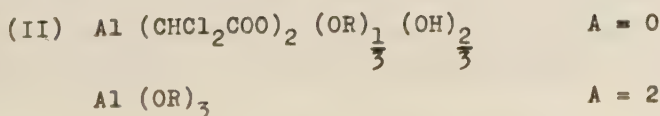
Das mit Äthanol bei kurzer Reaktionszeit gebildete Stoffgemisch läßt sich nur durch fraktionierte Fällung aus der ätherischen Lösung auftrennen. Bei längerer Reaktionszeit kann nur ein einziges Produkt isoliert werden.

Ultrazentrifugenversuche zur Molekulargewichtsbestimmung eines ätherlöslichen Methoxiddichloracetates ergaben, daß ein solches Produkt nicht einheitlich ist, sondern ein Gemisch verschieden hoch aggregierter Teilchen darstellt. In acetonischer Lösung wurden Molekulargewichte zwischen 6000 und 13 000 gefunden. Das Gewichtsmittel von 10 000 entspricht einem mittleren Aggregationsgrad von 33, wenn als Molekulargewicht des Monomeren das Gewicht des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates (300) in Rechnung gestellt wird. Untersuchungen der methanolischen Lösung erbrachten ebenfalls ein Molekulargewicht um 10 000; es zeigte sich jedoch, daß die gelöste Substanz instabil ist und unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages weiter aggregiert.

Es hat sich sowohl an den Methanolyse- als auch an den Äthanolyseprodukten gezeigt, daß die mittlere Zusammensetzung eines solchen Stoffgemisches innerhalb der Analysengenauigkeit stets der allgemeinen Formel I genügt.



Offensichtlich kann der Parameter A in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen jeden beliebigen Wert innerhalb der gegebenen Grenzen ($0 \leq A \leq 2$) annehmen. Das Anfangsglied ($A = 0$) und das Endglied ($A = 2$) entsprechen den Formeln



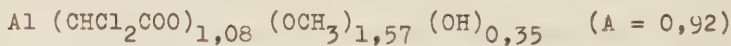
Die ätherlöslichen Methoxiddichloracetate stellen die Anfangsglieder der Methoxidreihe dar, da sie am säurereichsten sind (A klein). Von 9 isolierten Produkten entsprechen 3 der Formel des Anfangsgliedes (II). Die ätherunlöslichen Methoxiddichloracetate stellen säureärmere Glieder der Reihe dar. Bei ihnen läßt sich im Gegensatz zu den ätherlöslichen Derivaten ein Zusammenhang zwischen A und den Darstellungsbedingungen erkennen: Häufungswerte im Bereich um A = 0,5, entsprechend der Formel



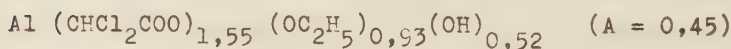
werden unter milden Bedingungen - Verdünnung des Methanols durch Benzol und kurze Reaktionszeit - beobachtet, während härtere Bedingungen - längere Reaktionszeit oder Anwendung von unverdünntem Methanol - A wachsen lassen.

In der Reihe der Äthoxiddichloracetate bestätigt sich die Beobachtung, daß die säurereicheren Derivate besser löslich sind als die säureärmeren. Denn wenn sich zwei Fraktionen erzielen ließen, so war die löslichere zweite Fraktion stets säurereicher als die erste. Auch hier entstehen bei Verlängerung der Reaktionszeit säureärmere Produkte.

Das letztlich als Endprodukt der Alkoholyse zu erwartende Aluminiumalkoxid konnte auf diese Weise nicht gewonnen werden. Als Grenzzusammensetzungen bei sehr langer Einwirkungszeit der Alkohole wurden



und



gefunden. Die Tatsache, daß die Äthanolyse auf der Stufe eines säurereicheren Derivates stehenbleibt, beweist, daß von den beiden Alkoholen Äthanol gegenüber $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ die kleinere Reaktionsfähigkeit besitzt. Dies folgt auch

aus der Beobachtung, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates in Äthanol wesentlich geringer ist als in Methanol.

Aus der Zusammensetzung der säurereichen Produkte der Methoxidreihe sowie aus Intensitätsbetrachtungen an den Banden der OH-Schwingung kann gefolgert werden, daß die Reaktion durch Angriff des Alkohols auf die OH-Gruppen des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates eingeleitet wird. Formel I fordert, daß im ersten Reaktionsschritt $1/3$ aller OH- durch OR-Gruppen ersetzt werden muß. Offensichtlich wird dadurch das Makromolekül in verschiedene Bruchstücke kleineren Molekulargewichtes zerlegt, die im Gegensatz zu dem Makromolekül ätherlöslich sind. Als Folgereaktion ist eine Substitution von Säureresten und OH-Gruppen durch Alkoxyreste zu beobachten, die zu ätherunlöslichen Produkten in der Methoxidreihe bzw. zu schlechter ätherlöslichen Produkten in der Äthoxidreihe führt. Wenn Formel I die Durchschnittszusammensetzung der Produkte zu jedem beliebigen Zeitpunkt richtig wiedergeben soll, kann die Eliminierung der $\text{CHCl}_2\text{COO-}$ und OH-Gruppen nur derart erfolgen, daß die beiden Gruppen im Verhältnis 1 : 1 substituiert werden.

Der Sachverhalt, daß die durch Alkoholyse des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates gebildeten Produkte OH-gruppenhaltige Aluminiumalkoxiddichloracetate wechselnder Zusammensetzung sind, läßt sich IR-spektroskopisch bestätigen. Die Spektren der Derivate enthalten die für Dichloracetat-, Alkoxy- und OH-Gruppen charakteristischen Banden. Der Gehalt an freiem Alkohol, der für einige Derivate angenommen werden muß, um ihre analytisch ermittelte Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel I in Einklang zu bringen, gibt sich durch zusätzliche Absorptionen zu erkennen. Die Spektren sagen aus, daß der Solvatalkohol über

Wasserstoffbrücken an die Carboxylatgruppe gebunden ist.

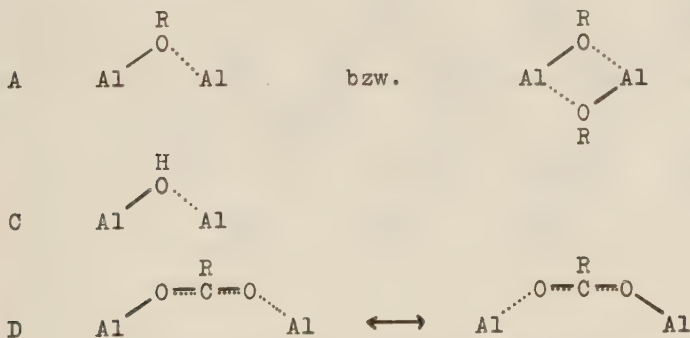
Bei dem Vergleich der Spektren der Alkoxiddichloracetate untereinander werden Unterschiede deutlich, die sich als abhängig von der Zusammensetzung erweisen. Diese Veränderungen sind nicht sprunghaft sondern stetig. Sie sind gegenüber dem $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ bei den säurereichen Derivaten am geringsten und nehmen mit fortschreitendem Alkoxygehalt der Produkte zu. Dies spricht für eine fortschreitende Substitution der OH- und CHCl_2COO -Gruppen durch Alkoxyreste, wie es bei Gültigkeit der Formel I zu erwarten ist.

Ein Vergleich des Spektrums des Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetates mit den Spektren der ätherlöslichen Anfangsglieder der Methoxidreihe zeigt, daß die ν OH-Bande beim Übergang von $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ zu seinen löslichen Methoxidderivaten wesentlich mehr an Intensität verliert als irgendeine andere Bande des Spektrums. Dieser Intensitätsverlust ist auch größer als derjenige, der beim Übergang von einem weniger zu einem stärker alkoxylierten Produkt, beispielsweise bei Vergleich eines ätherlöslichen mit einem ätherunlöslichen Methoxiddichloracetat, an dieser Bande sichtbar wird. Auch die δ OH-Bande zeigt schon beim Übergang zu einem Derivat mit $\Delta = 0$ Veränderungen. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit Formel I, die ja aussagt, daß in den säurereichen Derivaten schon mindestens $1/3$ der OH-Gruppen eliminiert ist. Somit bestätigen die IR-Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate die oben formulierten Aussagen über den Mechanismus der Alkoholyse des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$.

Aus den IR-Spektren kann weiterhin abgeleitet werden, daß in dem Makromolekül $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ alle Carboxylatgruppen gleichwertig und die OH-Gruppen nicht über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Durch Einwirkung von Alkoholmole-

külen, die zunächst OH-Gruppen abspalten, dann aber auch Säurereste eliminieren, entstehen nach einem bestimmten Schema Alkoxiddichloracetate, die neben den Strukturelementen des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ auch neuartige Strukturelemente besitzen. Hierüber sagen die IR-Spektren, daß zwar die im Molekül verbliebenen OH-Gruppen wie in der Muttersubstanz nicht über Wasserstoffbrücken gebunden sind, jedoch unterscheidet sich ein Teil der Carboxylatgruppen von denen des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$. Als neues Strukturelement wirkt die Alkoxylgruppe.

Alle genannten Gruppen können sich dank der Fähigkeit des O, drei Kovalenzen auszubilden, als bifunktionelle Liganden in Koordinationspolymeren betätigen. Besetzt jede Gruppe neben der Hauptvalenz an einem Al noch eine Koordinationsstelle an einem benachbarten Al, so ergeben sich folgende Bauelemente:



Wird für Al die Koordinationszahl 6 vorausgesetzt, so läßt sich unter Verwendung der Elemente C und D für $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ ein symmetrisches Modell konstruieren (Abb. 5), das die aus dem IR-Spektrum abgeleiteten Bedingungen erfüllt. Jedes Al ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Von den 6 Ecken dieses Koordinationsoktaeders sind 2 durch OH-Gruppen und 4 durch je ein O einer Acetatobücke besetzt. Jede OH-Gruppe bildet gleich-

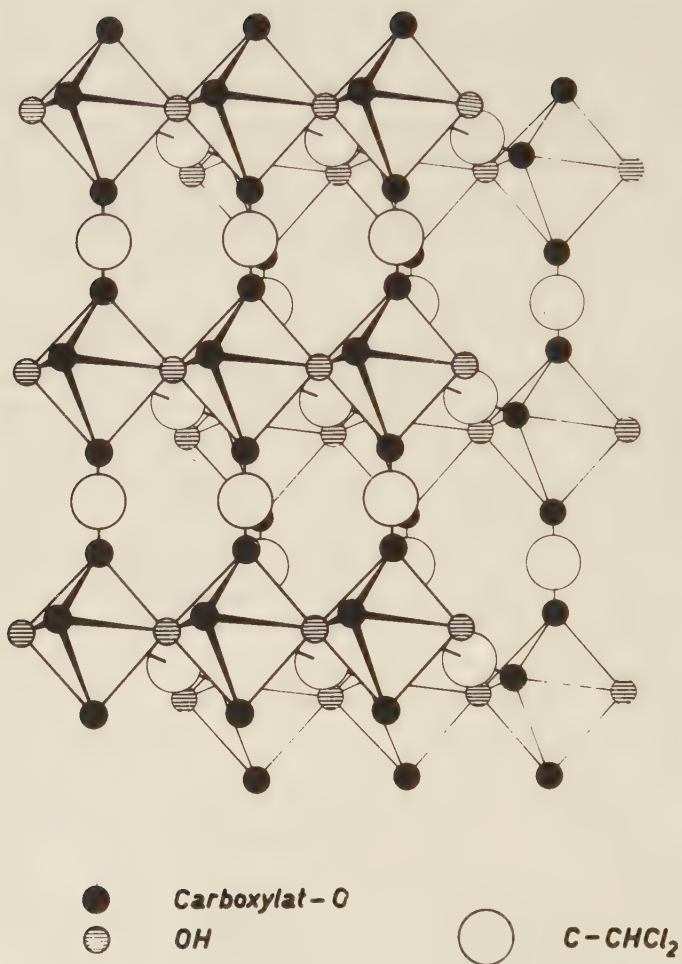
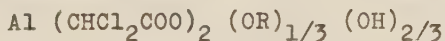


Abbildung 5

zeitig die Ecke des benachbarten Oktaeders. Werden die beiden OH-Gruppen so angeordnet, daß sie gegenüberliegende Ecken des Oktaeders besetzen, so entstehen lange Ketten von Oktaedern, die einander parallel laufend sich in eine Raumrichtung (z. B. die x-Richtung) erstrecken. Für die Verbindung dieser Ketten in der y- und z-Richtung sorgen die Acetatogruppen. Je 2 dieser Gruppen, deren O wiederum gegenüberliegende Ecken des Oktaeders besetzen, besorgen die Vernetzung in einer Raumrichtung (y oder z).- Es resultiert ein dreidimensionales Gebilde, das eine ausgezeichnete Raumrichtung besitzt und in dem alle Carboxylatgruppen gleichwertig sind. Es läßt allerdings nicht den Grund dafür erkennen, daß die Alkoholyse des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ mit einer Substitution von $1/3$ der OH- durch OR-Gruppen beginnt.

Durch Abspaltung von OH-Gruppen wird das Gebilde in der Richtung der Oktaederkette zerstört, eine Eliminierung von Säureresten bewirkt die Zerstörung in den beiden anderen Raumrichtungen. Der Ligand OR ist ein gleichwertiger Ersatz für den Liganden OH. Daraus folgt, daß ein Molekül der Bruttozusammensetzung



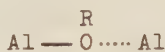
prinzipiell dieselbe Struktur wie $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ haben kann. Wird dagegen eine Säuregruppe durch OR ersetzt, so fallen die beiden Ecken zweier benachbarter Oktaeder, die ursprünglich von den beiden O der Carboxylatgruppe besetzt waren, aufeinander. Eine solche Substitution muß demnach eine entscheidende Strukturänderung nach sich ziehen.

Zur Konstruktion einer solchen Struktur stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Einmal kann ein Oktaeder mit mehr als zwei sich gegenüberliegenden Oktaedern, also zusätzlich zur ursprünglichen Richtung noch in einer zweiten Richtung, über Ecken verbunden sein. Dies erscheint aber

aus räumlichen Gründen unwahrscheinlich. Zum anderen können zwei benachbarte Oktaeder eine gemeinsame Kante haben:



Kantenbindung



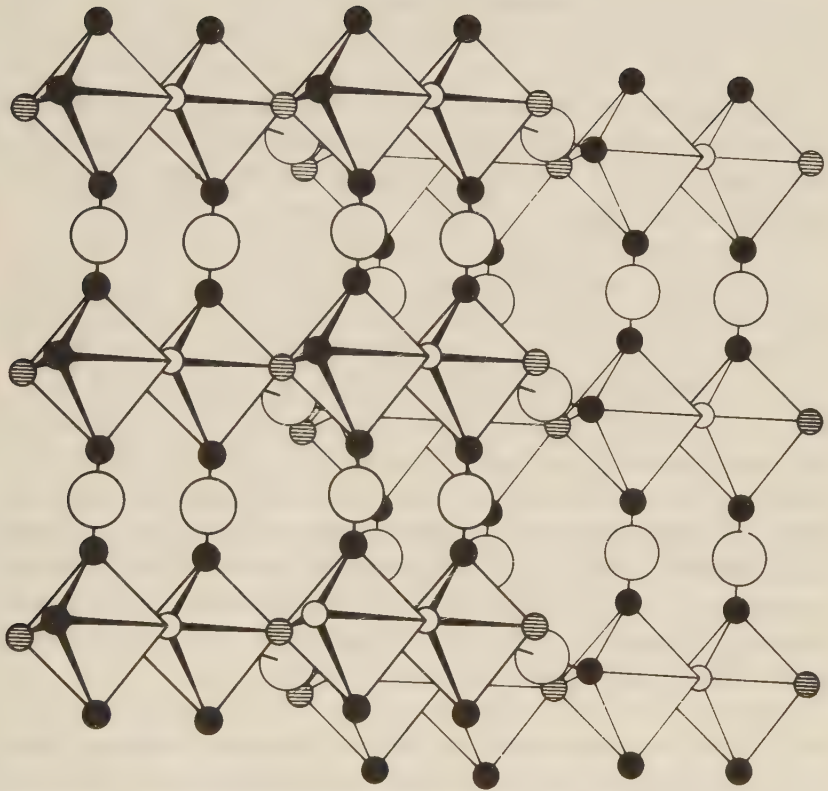
Eckenbindung

In diesem Fall ist das Oktaeder auch nur mit zwei Oktaedern verbunden, mit denen es aber 4 Ecken gemeinsam hat.

Als Beispiel einer Struktur, die über Kanten verknüpfte Oktaeder enthält, sei das Modell einer Substanz der Zusammensetzung



angeführt (Abb. 6). Die Struktureinheit wird von zwei über eine Kante verknüpften Oktaedern gebildet. Die beiden Ecken dieser gemeinsamen Kante sind durch OR-Gruppen besetzt. In Abbildung 6 ist nur eine dieser OR-Gruppen sichtbar (kleine weiße Kugel), die zweite ist durch das im Vordergrund liegende Oktaeder verdeckt. Jede Einheit ist über eine gemeinsame Ecke mit einer zweiten Einheit verknüpft, diese Ecke ist durch OH besetzt. Es ergibt sich also in einer Raumrichtung wieder eine Kette, die abwechselnd aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern gebildet wird. Die Säurereste reichen aus, um die Verbindung dieser Ketten in den beiden anderen Raumrichtungen zu gewährleisten. Allerdings sind Acetatbrücken in der einen Richtung doppelt so häufig wie in der anderen Richtung. Möglicherweise ist das der Grund dafür, daß in den Spektren der Alkoxiddichloracetate eine Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Carboxylatvalenzschwingung beobachtet wird.



Carboxylat - O



OH



OR



C-CHCl₂

Abbildung 6

VI. Zusammenfassung

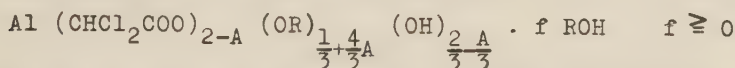
=====

Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat wurde aus Aluminium-äthoxid durch Reaktion mit dichloressigsäure und Wasser im Molverhältnis 1 : 2 : 1 dargestellt und durch sein Röntgendiffraktogramm und sein IR-Spektrum (600 - 4000 cm^{-1}) charakterisiert. Die wichtigsten Banden dieses linienreichen Spektrums wurden den zugehörigen Schwingungen bestimmter Molekülgruppen zugeordnet; und zwar wurden die OH- und CH-Schwingungen durch Vergleich mit den Spektren der deuterierten Analoga $\text{Al}(\text{CXCl}_2\text{COO})_2\text{OX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$), die Schwingungen des Säurerestes CHCl_2COO durch Vergleich mit den Spektren der Dichloressigsäure und ihrer Alkalisalze und die Schwingungen der Al-O-Gruppe anhand der Spektren verschiedener Aluminiumalkoxide und -alkoxidacetate identifiziert.- Die Deutung des Spektrums der Dichloressigsäure wurde ermöglicht durch Beobachtung der Bandenverschiebungen, die sich bei Deuterierung und Überführung dieser Säure in ihre Alkalisalze ergeben.

Aluminiumhydroxid-bis-dichloracetat ist eine kristalline Substanz. Da aber keine Einkristalle erhalten werden konnten, mußte auf eine Röntgenstrukturanalyse verzichtet werden. Jedoch ließen sich aus den chemischen Eigenschaften Hinweise auf seine Struktur gewinnen.

Aus der Beobachtung, daß diese Substanz bei der Behandlung mit verschiedenen Lösemitteln zur Quellung neigt, und daß ihrer Auflösung stets eine Quellung vorangeht, wurde geschlossen, daß die Verbindung nicht ionisch aufgebaut, sondern als Koordinationspolymeres zu betrachten ist. Diese Ansicht wurde durch die Untersuchung der Produkte, die bei ihrer Reaktion mit Alkoholen entstehen, bestätigt.

Es zeigte sich nämlich, daß das $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ bei der Auflösung in geeigneten Lösemitteln stets eine Solvolyse erleidet. Diese Solvolyse wurde am Beispiel der Alkoholyse (Methanolyse und Äthanolyse) genauer untersucht. Die Zusammensetzung der Produkte, die aus methanolischen und äthanolischen Lösungen isoliert werden können, läßt sich durch die allgemeine Formel



beschreiben. Für den Parameter A werden beliebige Werte innerhalb der Grenzen

$$\begin{array}{ll} 0 \leq A \leq 0,92 & \text{für Methoxiderivate} \\ 0,14 \leq A \leq 0,45 & \text{für Äthoxiderivate} \end{array}$$

beobachtet. Die Größe von A erwies sich als abhängig von Reaktionsdurchführung und -zeit. Unter milden Bedingungen können zwei Produkte verschiedenen Säuregehaltes isoliert werden. In der Reihe der Methoxiderivate ist dabei das säurereiche ($0 \leq A \leq 0,14$) ätherlöslich, das säurearme ätherunlöslich. In der Reihe der Äthoxiddichloracetate sind beide Produkte ätherlöslich, jedoch ist hier das säurereiche Produkt schlechter löslich als das säurereichere. Unter harten Bedingungen wird in beiden Reihen nur ein Produkt isoliert, das weniger Säure als die unter milden Bedingungen erhaltenen Derivate enthält.

Sedimentationsversuche mit Hilfe der Ultrazentrifuge an einem in Aceton oder Methanol gelösten säurereichen Methoxiddichloracetat ergaben, daß ein solches Produkt ein Gemisch verschieden hoch aggregierter Teilchen darstellt. In den angegebenen Lösungsmitteln werden Molekulargewichte zwischen 6 000 und 13 000 gemessen. Diese Werte entsprechen einem Aggregationsgrad zwischen 20 und 50, wenn als Molekulargewicht des monomeren Bausteins das Molekulargewicht des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ eingesetzt wird.

Aus der Tatsache, daß alle Alkoxiddichloracetate einer allgemeinen Formel genügen, muß gefolgert werden, daß die Alkoholyse einem bestimmten Mechanismus folgt. Der erste Reaktionsschritt besteht in einer Substitution von $1/3$ OH durch OR. Die dabei entstehenden ätherlöslichen Bruchstücke reagieren weiter, wobei jeweils gleiche Anteile an Säure- und OH-Gruppen eliminiert und durch OR ersetzt werden.

Die IR-Spektren der Aluminiumalkoxiddichloracetate wurden untereinander und mit dem Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ verglichen. Neue Absorptionen im Bereich um 3 000 und 900 bis 1 400 cm^{-1} , die im Spektrum des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ fehlen, sind auf Absorptionen der Alkoxygruppen und des Solvatalkohols zurückzuführen. Intensitätsänderungen der OH-Valenz- und Deformationsschwingung (3 660 bzw. 1 035 cm^{-1}) sowie eine stetige Änderung der Spektren der Alkoxiddichloracetate mit fortschreitendem Säureverlust der Derivate bestätigen den angenommenen Reaktionsmechanismus.

Für $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ und ein Alkoxiddichloracetat der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_{1,5}(\text{OR})_{1,0}(\text{OH})_{0,5}$ wurden Strukturmodelle entwickelt, die folgenden, aus den IR-Spektren abgeleiteten Bedingungen gerecht werden:

1. Die OH-Gruppen sind nicht über Wasserstoffbrücken gebunden.
2. Im Makromolekül des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ sind alle Carboxylatgruppen gleichartig gebunden.
3. Das Makromolekül des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_{1,5}(\text{OR})_{1,0}(\text{OH})_{0,5}$ muß gegenüber der Struktur des $\text{Al}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{OH}$ derart verändert sein, daß ein Teil der Carboxylatgruppen andersartig gebunden ist. Diese Bedingung folgt aus der Aufspaltung der antisymmetrischen COO-Valenzschwingung, die in den Spektren der Alkoxiddichloracetate beobachtet wird.

VII. Literaturverzeichnis

=====

- 1) K. F. JAHR und J. FUCHS: Ber. 96, 2457 (1963)
- 2) K. WEGENER: J. inorg. nucl. Chem. 29, 1847 (1967)
- 3) R. C. MEHROTRA: Nature 172, 74 (1953)
- 4) R. C. MEHROTRA und K. C. PANDE: J. inorg. nucl. Chem. 2, 60 (1956)
- 5) V. R. GRAY und A. ALEXANDER: J. phys. Chem. 53, 23 (1949)
- 6) St. FRIBERG: Acta Chem. Scand. 19, 2267 (1965)
- 7) K. C. PANDE und R. C. MEHROTRA: J. inorg. nucl. Chem. 4, 128 (1957)
- 8) St. FRIBERG und A. JOHANSSON: Ark. Kem. 25, 499 (1966)
- 9) W. W. HARPLE, St. E. WIBERLEY und W. H. BAUER: Analyt. Chem. 24, 635 (1952)
- 10) K. J. MYSELS: Ind. Eng. Chem. 41, 1435 (1949)
- 11) W. H. BAUER, J. FISCHER, F. A. SCOTT und S. E. WIBERLEY: J. phys. Chem. 59, 30 (1955)
- 12) E. A. SCOTT, J. GOLDENSEN, S. E. WIBERLEY und W. H. BAUER: J. phys. Chem. 58, 61 (1954)
- 13) A. E. LEGER, R. L. HAINES, C. E. HUBLEY, J. C. HYDE und H. SHEFFER: Can. J. Chem. 35, 799 (1957)
- 14) B. BUDCZIES: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1963)
- 15) G. JOHANSSON: Acta Chem. Scand. 16, 403 (1962)
- 16) G. JOHANSSON: Ark. Kem. 20, 321 (1963)
- 17) BRAUER: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 2, Ferdinand Denke Verlag, Stuttgart, 1954, Seite 625
- 18) D. E. WOODS und A. J. TAYLOR: J. appl. Chem. 10, 195 (1960)
- 19) BENEDETTI-PICHLER: Handbuch der analytischen Chemie (FRESENIUS), Teil III, Band 3a (1942), Seite 255
- 20) W. ENSELEIT: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1963)
- 21) D. HADZI und N. SHEPPARD: Proc. Royal Soc. of London, A 216, 247 (1953)

- 22) S. BRATOZ, D. HADZI und N. SHEPPARD: Spectrochim. Acta 8, 249 (1956)
- 23) M. St. C. FLETT: J. Chem. Soc. London 1951, 962
- 24) M. HAURIE und A. NOVAK: J. Chim. phys. 62, 146 (1965)
- 25) L.J. BELLAMY: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1966, Seite 131
- 26) K. NAKAMURA: Nippon kagaku zasshi (J. Chem. Soc. of Japan. Pure Chemistry section) 79, 1411 (1958)
- 27) K. NAKAMURA: *ibid.* 79, 1420 (1958)
- 28) A. J. GRIGOR'EV: Russian J. inorg. Chem. 8, 409 (1963)
- 29) H. SIEBERT: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966, Seite 90
- 30) H. GINSBERG, W. HÜTTIG und H. STIEHL: Z. anorg. allg. Chem. 309, 233 (1961)
- 31) L. J. BELLAMY: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1966,
- 32) V. N. MAKSIMOV und A. J. GRIGOR'EV: *ibid.* 9, 559 (1964)
- 33) A. J. GRIGOR'EV, T. Ju. ORLOVA und A. V. NOVOSELOVA: Izv. Akad. Nauk SSR, Neorgan. Materialy 1, 1246 (1965)
- 34) D. C. BRADLEY und A. H. WESTLAKE: Proc. of the Symposium on coord. Chem., Tihany, Hungary 1964, Ed. M. T. BECK, Budapest, 1965, Seite 309
- 35) P. TARTE: Spectrochim. Acta 23A, 2127 (1967)
- 36) St. FRIBERG: Ark. Kem. 25, 475 (1966)
- 37) Prof. Dr. R. MECKLE und Dr. F. LANGENBUCHER: Infrarotspektren ausgewählter chemischer Verbindungen published by Heyden & Son Ltd. Nr. 1841
- 38) Prof. Dr. R. MECKLE und Dr. F. LANGENBUCHER: Infrarotspektren ausgewählter chemischer Verbindungen published by Heyden & Son Ltd. Nr. 971
- 39) E. AMBERGER und R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH: Ber. 98, 3795 (1965)
- 40) H. D. LUTZ: Z. anorg. allg. Chem. 353, 207 (1967)
- 41) Prof. Dr. R. MECKLE und Dr. F. LANGENBUCHER: Infrarotspektren ausgewählter chemischer Verbindungen published by Heyden & Son Ltd. Nr. 1525
- 42) J. LORBERTH und M. R. KULA: Ber. 97, 3444 (1964)

VIII. Tabellenanhang
=====

Tabelle 12: Die Frequenzen der OH-Valenzschwingung

	x	z	f	3400 - 3700 cm ⁻¹		
8L	2.03	0.68	-	-	3660x	3430
7L	2.00	0.67	6.6	-	-	3405x
9L	2.00	0.67	1/3	-	3660x	3445
3L	1.99	0.66	1/3	-	3670x	3428
4L	1.94	0.65	1/3	-	3670x	3442
1L	1.92	0.64	1/6	-	3665x	3440
6L	1.92	0.64	1/6	-	3670x	3405
5L	1.90	0.63	2/3	-	3620S	3440x
2L	1.86	0.62	1	-	3590	3400
1U	1.66	0.55	1/6	3705S	3670x	3403
2U	1.49	0.50	-	3715S	3675x	3435
3U	1.48	0.49	-	3720S	3670x	3442
4U	1.48	0.49	-	3715S	3670x	3465
5U	1.43	0.39	-	3715S	3670x	3440
6U	1.41	0.65	-	3715S	3665x	3440
7U	1.32	0.31	2/3	-	3570S	3430x
8U	1.24	0.41	1/3	3720S	3675x	3450
9U	1.21	0.40	1/3	3718S	3678x	3462
10U	1.08	0.35	1/3		3735	
11b	1.86	0.62	-	3703S	3673	3463
12b	1.71	0.57	-	?	3670	
12a	1.62	0.54	-	3722S	3680	3460
11a	1.56	0.52	1/6	?	3700	
13	1.55	0.55	-	3732S	3682	

Die jeweils intensivste Absorption ist durch x markiert.
S: Schulter

Tabelle 13: Die Frequenzen im Bereich um 1035 cm^{-1}

	x	y	z	f	980 - 1110 cm^{-1}				
8L	2.03	0.29	0.68	-	980S	1015S	1034x	-	-
9L	2.00	0.33	0.67	1/3	980S	1012S	1033x	-	-
7L	2.00	0.33	0.67	6.6	994w		1046x		1114
3L	1.99	0.35	0.66	1/3	983S	1015x	1034	-	1117S
4L	1.94	0.41	0.65	1/3	980S	1010x	1030S	-	1112S
1L	1.92	0.44	0.64	1/6	980S	1011x	1031S	-	1115vw
6L	1.92	0.44	0.64	1/6	980S	1010x	1030S	-	-
5L	1.90	0.47	0.63	2/3	982S	1020	1053		1112x
2L	1.86	0.52	0.62	1	982S	1020	1053x		1117x
1U	1.66	0.79	0.55	1/6	980S	1011x	-	1060	1111S
2U	1.49	1.01	0.50	-	980S	1015	-	1064x	1118S
3U	1.48	1.03	0.49	-	979S	1014	-	1064x	-
4U	1.48	1.03	0.49	-	977S	1012	-	1060x	-
5U	1.43	1.18	0.39	-	979S	1012	-	1061x	-
6U	1.41	0.94	0.65	-	977S	1015S	-	1062x	-
7U	1.32	1.37	0.31	2/3	978S	1011S	-	1061x	1106S
8U	1.24	1.35	0.41	1/3	977S	1012S	-	1062x	-
9U	1.21	1.39	0.40	1/3	979S	1008S	-	1061x	-
10U	1.08	1.57	0.35	1/3	973vw	-	-	1060x	?
11b	1.86	0.52	0.62	-	-	1010S	1033x	1056S	1103w
12b	1.71	0.72	0.57	-	?	-	1030S	1060x	1110m
12a	1.62	0.84	0.54	-	-	1005S	1035	1060x	1106m
11a	1.56	0.92	0.52	1/6	-	1003	?	1063x	1108m
13	1.55	0.93	0.52	-	-	1005	?	1060x	1106m
	Al(OCH ₃) ₃ 41)				-	-	-	1070ss	1101S
	α -Al(OC ₂ H ₅) ₃ 33)				-	-	-	1072s	1111s
	β -Al(OC ₂ H ₅) ₃ 34)				-	-	-	{ 1079m 1053ss	1098m

Die mit x gekennzeichneten Frequenzen sind Bandenmaxima.

ss : sehr stark
s : stark

m : mittel
w : schwach

vv : sehr schwach
S : Schulter

Tabelle 14: Die Frequenzen der Valenzschwingungen der COO-Gruppe. Bandenlagen in cm^{-1}

	x	f	ν_s	ν_{as}			
8L	2.03	-	1444	-	1645x	1703wS	-
9L	2.00	1/3	1444	-	1643x	-	-
7L	2.00	6.6	1447	-	1635x	-	1763m
3L	1.99	1/3	1448	-	1637x	-	-
4L	1.94	1/3	1445	-	1640x	-	-
1L	1.92	1/6	1445	-	1642x	-	-
6L	1.92	1/6	1445	-	1645x	-	-
5L	1.90	2/3	1445	-	1637x	1662S	1766S
2L	1.86	1	1447	-	1636x	1665S	1758S
1U	1.66	1/6	1443	-	1641x	-	-
2U	1.49	-	1442	-	1641x	1682wS	-
3U	1.48	-	1440	1618S?	1643x	-	-
4U	1.48	-	1439	1620?	1640x	1664S	-
5U	1.43	-	1439	1624S	1640x	1674S	-
6U	1.41	-	1439	1624S	1640x	1684S	-
7U	1.32	2/3	1437	1628x	-	1683S	1763S
8U	1.24	1/3	1435	1623x	1638S	1685S	-
9U	1.21	1/3	1483	1624x	1646S?	1687S	-
10U	1.08	1/3	1436	1624x	1640S	1685S	-
11b	1.86	-	1442	1629S?	1643x	?	-
12b	1.71	-	1446	-	1643x	1695S?	-
12a	1.62	-	1440	-	1638x	1678S	-
11a	1.56	1/6	1442	-	1635x	1683	-
13	1.55	-	1439	?	1639x	1691	-

Die mit x gekennzeichneten Frequenzen sind Bandenmaxima.

S: Schulter

wS: Schwache Schulter

m: mittel

Tabelle 15: Die Frequenzen der CH-Valenzschwingung

	x	y	ν CH	CHCl ₂	ν CH	OR
8L	2.03	0.29	3030x	2978S	2940S	2870x
9L	2.00	0.33	3030x	2980	2940S	2875x
7L	2.00	0.33		2958		2898
3L	1.99	0.35	3035x	2985	2942S	2880x
4L	1.94	0.41	3030x	2980	2940S	2870x
1L	1.92	0.44	3020	2975	2935S	2865x
6L	1.92	0.44	3030x	2977	2937S	2870x
5L	1.90	0.47	3030x	2977		2915S
2L	1.86	0.52	3025	2968x		2905S
1U	1.66	0.79	3030	2980x	2938S	2858x
2U	1.49	1.01	3030S	2975x	2932S	2855x
3U	1.48	1.03	3020S	2975x	2940S	2860x
4U	1.48	1.03	3030S	2977x	2925S	2858x
5U	1.43	1.18	3020S	2973x	2938S	2858x
6U	1.41	0.94	3020S	2970x	2930S	2850x
7U	1.41	1.37	3020S	2963x	-	2853x
8U	1.24	1.35	3022S	2970x	2940S	2858x
9U	1.21	1.39	-	2970x	2933S	2858x
10U	1.08	1.57	-	2973x	2935S	2860x
11b	1.86	0.52	3095S	2995x	2942S	2910S
12b	1.71	0.72	?	2990x	2945x	2915S
12a	1.62	0.84	-	2995x	2943S	2915S
11a	1.56	0.92	-	3000	2950x	2920S
13	1.55	0.93	-	2995x	2940	2915

Die jeweils intensivste Absorption ist durch x gekennzeichnet.

S: Schulter

Bandenlagen in cm⁻¹

Tabelle 17 : FORTRAN-Programm zur Berechnung von Summen-
formeln $Al(CHCl_2COO)_x(OR)_y(OH)_z \cdot f ROH$

```

C      PROGRAMM FUER AUTOMAT IBM 1130
C      SUMMENFORMEL AL (CHCL2COO)X (OCH3)Y (OH)Z * F CH3OH
C      KRITERIEN BAL, BCL, BC, BMET (METHOXYL GERUNDEN)
* LIST SOURCE PROGRAM
* IOCS (CARD, 1132 PRINTER)
* ONE WORD INTERGER
      REAL MET

      DIMENSION SBM(100),SX(100),SY(100),SZ(100),SF(100),
      SBAL(100),SBCL(100),SBC(100),SBH(100),SBMET(100),
      SBALK(100),SBSUM(100),PROZA(100)

10     FORMAT (4F6.2)
11     FORMAT (4I5)

90     FORMAT (118H1bbbbbbMbbbbbbbbbbXbbbbbbbbbbYbbbbbbbbbbZbbbbbb
      bbbFbbbbbbbbbbALbbbbbbbbbbCLbbbbbbbbbbCbbbbbbbbbbbHbbbbbbSUMOCH3b
      bGBOCH3bbbbFROCH3bbPROCZENT//(21Hb13F9.2))

      READ (2,10) AL,CL,C,MET
      READ (2,11) J,L,JF,LF
      WRITE (3,10) AL,CL,C,MET
      WRITE (3,11) J,L,JF,LF
      K=1
      DAL=0.2
      DCL=0.5
      DC=0.5
      DMET=0.5

15     DO 60          IY=J,L
      N=300-IX
      DO 60          IY=1,N
      IZ=300-IX-IY
      DO 60          KF=JF,LF,17
      F=KF-1

```

```
BM=26.97+(127.93*IX)/100+(31.03*IY)/100
+(17.01*IZ)/100+(32.04*F)/100
BAL=(26.97)/BM)*100.
IF(ABS(BAL-AL)-DAL)20,20,60
20 BCL=(70.91*IX)/BM
IF(ABS(BCL-CL)-DCL)30,30,60
30 BC=((2*IX+IY+F)*12.01)/BM
IF(ABS(BC-C)-DC)40,40,60
40 BMET=(31.03*IY)/BM
IF(ABS(BMET-MET)-DMET)50,50,60
50 SBALK=(31.03*F)/BM
SBMET(K)=BALK
SBSUM(K)=SBALK(K)+SBMET(K)
PROZA(K)=(32.04*F)/BM
SBH(K)=((IX+3*IY+4.*F)*1.01)/BM
SX(K)=IX/100.
SY(K)=IY/100.
SZ(K)=IZ/100.
SF(K)=F/100.
SBM(K)=BM
SBALK(K)=BAL
SBCL(K)=BCL
SBC(K)=BC
K=K+1
IF(K-100)60,80,80
60 CONTINUE
IF(K-2)62,80,80
62 IF(DC-1.)64,66,66
64 DC=DC+0.5
GOTO 15
66 IF(DMET-1.) 68,70,70
68 DMET=DMET+0.5
GOTO 15
70 IF(DCL-1.)72,74,74
72 DCL=DCL+0.5
```

```
DC=DC-0.5
DMET=DMET-0.5
GOTO 15
74 IF(DAL-0.4)76,80,80
76 DAL=DAL+0.2
DCL=DCL-0.5
DC=DC-0.5
DMET=DMET-0.5
GOTO 15

80 WRITE (3,90) (SBM(I),SX(I),SY(I),SZ(I),SF(I),
  SBAL(I),SBCL(I),SBC(I),SBH(I),SBSUM(I),SBMET(I),
  SBALK(I),PROZA(I),I=1,K)

CALL EXIT
END
```

Es folgen die Datenkarten.

Diese Dissertation wurde von August 1963 bis Februar 1968 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater,

Herrn Professor Dr. K. F. J A H R ,

möchte ich an dieser Stelle für die in jeder Hinsicht großzügige Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr. J. FUCHS bin ich für viele wertvolle Ratschläge und ständige Hilfsbereitschaft sehr dankbar.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. I. PERNOLL für die Ausführung der IR-spektroskopischen Messungen, Herrn Dr. A. HÜLLEN für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme, Herrn Dr. H. P. STOCK für die Durchführung der Ultraschallversuche und Herrn Dr. G. WIESE für die wertvolle Hilfe bei der Erstellung des Rechenprogramms.

Lebenslauf

Am 5. Januar 1937 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Hans-Dieter Budczies und seiner Ehefrau Ruth-Friedel, geb. Eichhorn in Berlin geboren. Nach Erreichen des schulpflichtigen Alters besuchte ich verschiedene Grundschulen und die folgenden Oberschulen: Gertraudenschule in Berlin-Dahlem (1946 bis 1948), Mädchen-Oberrealschule der Armen Schwestern in Garmisch-Partenkirchen (1948 bis 1950), Ricarda-Huch-Schule, mathematisch-naturwissenschaftlicher Zug, in Berlin-Charlottenburg (ab 1950). An der zuletzt genannten Schule bestand ich am 4. März 1955 die Reifeprüfung.

Am 24. November 1955 wurde ich an der Freien Universität Berlin für das Chemiestudium immatrikuliert. Hier legte ich im November 1958 die Diplom-Vorprüfung, im Juli 1963 die Diplom-Hauptprüfung für das Fach Chemie ab. Meine Diplomarbeit "Über Darstellung und Reaktionen des Hydroxoaluminium-bis-dichloracetates" fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin an. Seit August 1963 arbeite ich, ebenfalls unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, an der vorliegenden Dissertation.

Von Januar 1962 bis Juli 1963 war ich als studentische Hilfskraft, anschließend bis Dezember 1964 als wissenschaftliche Hilfsassistentin im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität angestellt. Im Januar 1965 wurde ich zur Wissenschaftlichen Assistentin ernannt.

